

OCC

## INFORMATION REPORT INFORMATION REPORT

## CENTRAL INTELLIGENCE AGENCY

This material contains information affecting the National Defense of the United States within the meaning of the Espionage Laws, Title 18, U.S.C. Secs. 793 and 794, the transmission or revelation of which in any manner to an unauthorized person is prohibited by law.

S-E-C-R-E-T

COUNTRY USSR

REPORT

25X1

SUBJECT Papers

in

DATE DISTR.

6 JUL 1969

NO. PAGES

1

25X1

General and Applied Chemistry

REFERENCES

RD

DATE OF  
INFO.PLACE &  
DATE ACQ.

25X1

SOURCE EVALUATIONS ARE DEFINITIVE. APPRAISAL OF CONTENT IS TENTATIVE.

A Russian-language booklet containing 58 papers

in

General and Applied Chemistry

The booklet was published by the Academy of Sciences of the USSR and edited by N.I. Shuykin. The booklet when detached from this report is UNCLASSIFIED.

25X1

25X1

S-E-C-R-E-T

STATE	X	ARMY	X	NAVY	X	AIR	X	FBI		AEC					
(Note: Washington distribution indicated by "X"; Field distribution by "#".)															

INFORMATION REPORT INFORMATION REPORT

VIII



**СЕКЦИЯ ХИМИИ  
И ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ ТОПЛИВА**

---

---

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

**VIII Менделеевский съезд**  
**по общей и прикладной химии**

---

*Рефераты докладов  
и сообщений*

**№ 9**

**СЕКЦИЯ ХИМИИ  
И ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ  
ТОПЛИВА**

---

**ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР**  
*Москва • 1959*

Ответственный редактор  
член-корреспондент АН СССР *Н. И. Шуйкин*

*А. И. Шуйкин*

*А. И. Шуйкин*



**СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ СТРУКТУРЫ  
И СОСТАВА  $C_{18}-C_{40}$**

**А. Д. Петров, Е. П. Каплан, О. М. Нефедов,  
М. А. Чельцова**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
АН СССР, Москва)*

Применение в качестве моторных топлив средних фракций нефти, поиски углеводородов масел, стойких к окислительным воздействиям и повышенным температурам,— все это делает интересными синтез и изучение свойств индивидуальных углеводородов различных типов структуры, малоизученных для состава  $>C_{18}$ .

Установлено, что переход от  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -трифенилалканов к изомерным углеводородам с фенильными кольцами, разбросанными по цепи, связан со значительным понижением температур застывания и с переходом от кристаллических форм к стеклам. При переходе от  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -трифенил-алкил-метанов к соответственным трициклогексил-алкил-метанам температура плавления (застывания), как правило, понижается, в то время как вязкость возрастает. Сопоставление вязкостных свойств трициклогексил-алканов и ди-дициклогексил-алкил-метанов проводить трудно ввиду их резко различных температур плавления. Однако при температурах, достаточно далеких от их температур плавления ( $+100$ — $+150^\circ$ ), вязкостные свойства этих рядов удалось сравнить, причем оказалось, что вязкость четырехкольчатых углеводородов в 3—4 раза превышает вязкость трехкольчатых.

Среди 1-1-ди-( $\alpha$ -нафтил)-алкенов-1, 1,1-ди-( $\alpha$ -нафтил)-алканов и их декагидропроизводных температуры плавления понижаются с ростом длины алифатического радикала, несмотря на увеличение молекулярного веса. Продукты полного гидрирования — ди-декалил-алканы застывают при температуре на  $70$ — $80^\circ$  ниже температуры своих ароматических аналогов и уже не в виде кристаллов, а в виде стекол. Неожиданным оказалось совпадение температур плавления 1,1-ди-( $\alpha$ -нафтил)-алканов

и соответствующих  $\alpha$ - $\omega$ -ди-( $\alpha$ -нафтил)-алканов при длине алкильных цепей  $\geq 4$  атомам С.

В работах Микешки, Южеля и других исследователей, имевших дело с продуктами алкилирования и ацилирования нафталина, т. е. в основном с  $\beta$ -алкил-нафталинами, было установлено, что при гидрировании нафталинового кольца вязкость повышается. В нашем исследовании на примере четырех изомерных  $\alpha$ -октил-нафталинов и их пергидриров была обнаружена обратная картина. Оказалось что в данном ряду в результате гидрирования нафталинового кольца вязкость, наоборот, уменьшается. В ряду 1,1-ди-( $\alpha$ -декалил)-алканов вязкость понижалась (подобно температуре застывания,  $n_D^{20}$  и  $d^{20}_4$ ) с ростом длины алифатического радикала, несмотря на увеличение молекулярного веса углеводорода. Здесь также 1,1-декалил-алканы обладали меньшей по абсолютной величине вязкостью, нежели отвечающие им 1,1-ди( $\alpha$ -нафтил)-алканы. Однако вязкость динафтил-алканов и их пергидриров, естественно, оказалась более высокой, нежели у изомерных им моноалкил-нафталинов и декалинов. Если влияние строения углеводородов на их вязкостные свойства чрезвычайно велико при низких температурах, то при повышенных температурах (выше 100—150°) влияние строения уже нивелируется.

В свое время на примере углеводородов, синтезированных Ст. Пилат, было установлено, что окисляемость растет с ростом длины, числа и разветвленности цепей. Наши данные, полученные на материале иных структур, подтвердили этот тезис для алкил-нафталинов и трифенил-алканов, но разошлись с ним в случае алкил-дигидробифенилов (вероятно, вследствие образования в последнем случае ингибиторов).

Известно, что в рядах углеводородов с одним и тем же числом атомов углерода теплотворная способность растет с ростом содержания водорода, т. е. по мере снижения цикличности. Однако циклизация влечет за собой повышение удельного веса. Было установлено на ряде примеров, что произведение из теплотворной способности на удельный вес растет по мере увеличения цикличности. Например, для изопарафинов состава  $C_{20} - C_{22}$  (7,8-дипропил-тетрадекана, 11-метил-эйкозана) уд. вес 0,79—0,80) это произведение равно 8250—8350. Для бициклических нафтеннов состава  $C_{18}$  — алкилдекалинов (уд. вес 0,9466) оно возрастет до 8900—9200. Наивысшее же значение произведения из теплотворной способности на удельный вес среди изученных нами нафтеннов оказалось у 1,1-декалил-алканов состава  $C_{22} - C_{24}$ , —равным 9700—9900 (уд. вес этих углеводородов 0,9774).

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Г. Н. Маслянский, В. А. Кобелев, Н. Р. Бурсиан,  
М. И. Рыскин

*(Ленинградский научно-исследовательский институт  
по переработке нефти и получению искусственного жидкого топлива)*

Некоторые типичные катализаторы гидро-дегидрогенизации в условиях повышенных температур и давлений водорода способны катализировать изомеризацию парафиновых углеводородов. Однако все известные до последнего времени промышленные процессы изомеризации нормальных парафиновых углеводородов базировались на применении в качестве катализатора хлористого алюминия. Основной причиной являлось то, что хлористый алюминий делает возможным осуществление реакций при низких температурах (50—150°), которые с точки зрения химического равновесия наиболее благоприятны для глубокой изомеризации указанных углеводородов.

Основываясь на данных химической термодинамики, мы показали, что в сочетании с четкой ректификацией продуктов реакции высокотемпературная изомеризация н.парафиновых углеводородов может также приобрести определенное практическое значение.

Были изучены различные окисные, сульфидные и окисно-металлические катализаторы, в результате чего для изомеризации н.парафиновых углеводородов был выбран сульфидный вольфрамовый катализатор.

Исследования показали, что температурная область работы сульфидного вольфрамового катализатора лежит вблизи 400° и что реакция изомеризации может успешно осуществляться лишь при проведении ее при повышенном давлении в присутствии водорода. Для обеспечения стабильной работы катализатора необходимо поддерживать давление не ниже 40—50 *ати*.

Был выполнен ряд работ по изомеризации нормальных парафиновых углеводородов от C<sub>4</sub> до C<sub>7</sub> включительно.

Исследование кинетики изомеризации н.бутана и н.гексана показало, что скорость этих реакций возрастает с увеличе-

нием парциального давления углеводорода. В отличие от реакции изомеризации н.гексана реакция изомеризации н.бутана тормозится водородом.

Для обеих реакций характерно высокое значение величины кажущейся энергии активации, которая приблизительно равняется  $E = 44\,000$  кал/моль.

Были измерены относительные скорости изомеризации н. парафиновых углеводородов от  $C_5$  до  $C_8$ . Если принять скорость изомеризации н.пентана за 1, то относительные скорости изомеризации его гомологов могут быть выражены следующими величинами: н.пентан — 1; н.гексан — 2,0; н.гептан — 3,1; н.октан — 4,2. Следовательно, в тех условиях, при которых будет происходить глубокая изомеризация одного углеводорода, другой, обладающий меньшим молекулярным весом, будет подвергаться лишь слабому превращению.

Таким образом, полученные данные приводят к заключению о предпочтительности раздельной изомеризации пентановой, гексановой и гептановой фракций бензина.

Исследование продуктов изомеризации н.гексана, н.гептана и н.октана показало, что они состоят главным образом из углеводородов, содержащих в боковых цепях одну или две метильные группы. Относительное содержание более разветвленных изомеров возрастает с увеличением молекулярного веса исходного углеводорода.

В результате проведенных исследований были разработаны основные принципиальные стороны процесса изомеризации на сульфидном вольфрамовом катализаторе и получены показа-

1. Изомеризация н.бутана		2. Изомеризация н.пентана	
Выход продуктов распада		Выход газа ( $C_1—C_4$ ) . . . . .	2,6
( $C_1—C_3$ ) . . . . .	2,4	Выход изопентана	
Выход изобутана:		а) на пропущенный угле-	
а) на пропущенный угле-		водород . . . . .	51,0
водород . . . . .	30,2	б) на прореагировавший уг-	
б) на прореагировавший		леводород . . . . .	95,0
углеводород . . . . .	92,5		
3. Изомеризация гексановой фракции бензина			
Выход газа . . . . .	5—8		
Выход катализата . . . . .	92—95		
Октановое число (моторный метод):			
а) исходной гексановой фракции . . . . .	54—55		
б) после изомеризации . . . . .	70—72		

тели изомеризационной переработки н.бутана, н.пентана и гексановой фракции бензина прямой гонки.

Типичные результаты приведены выше (в вес. %).

В научно-технической литературе также появились сообщения о разработанных за рубежом аналогичных процессах изомеризации, которые однако, осуществляются на других катализаторах (платиновых и др.).

---

## **ВЫДЕЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА И ЕГО БЛИЖАЙШИХ ГОМОЛОГОВ ИЗ БЕНЗИНА БАКИНСКОЙ НЕФТИ**

**Л. М. Кошелева, С. Д. Мехтиев, Б. Ф. Пишнамаззаде,  
Ш. Э. Эйбатова, Ф. А. Гашимова**

*(Институт нефти АН АзССР, Баку)*

Отсутствие эффективного промышленного метода выделения цикланов из состава нефти — основное препятствие для использования нефтяного циклогексана в промышленности органического синтеза.

Проведено исследование по разработке метода выделения циклогексана и его ближайших гомологов из бензиновой фракции одной характерной нефти бакинского месторождения — сураханской отборной.

Выделение циклогексана осуществляли путем однократной и двукратной ректификации и азеотропной дистилляции прямогонного бензина. Установлено, что однократной ректификацией бензина можно выделить на колонке эффективностью 25 и 50 теоретических тарелок соответственно 75 и 87 %-ные концентраты (выделялась фракция 80—82°) с выходом от потенциала 39 и 55 %. Если отбирать фракцию, кипящую в пределах 80—83° на колонке эффективностью 50 теоретических тарелок, можно выделить 86 %-ный концентрат циклогексана с выходом его от потенциала 65 %.

Двукратная ректификация бензина на колонках эффективностью 25 и 50 теоретических тарелок дает циклогексановый концентрат 90 % чистоты с выходом от потенциала соответственно 77 и 93 %.

Азеотропной перегонкой циклогексановой фракции 75—85° (выделена из бензина на колонке эффективностью 25 теоретических тарелок) с метиловым спиртом при соотношении 1 : 1 на колонке эффективностью 50 теоретических тарелок был получен 96 %-ный циклогексановый концентрат (выделялась фракция 79,6—81,1°) с выходом от потенциала 67 % или 91 %-ный концентрат циклогексана с выходом от потенциала 82 %.

Азеотропная перегонка с этиловым спиртом дала худшие результаты.

Ректификацией бензиновой фракции, кипящей до  $75^{\circ}$ , на колонке эффективностью 25 и 50 теоретических тарелок можно выделить фракцию, содержащую метилциклопентана 86 и 94,8% с выходом от потенциала 87 и 95% соответственно.

Ректификация фракции  $95-105^{\circ}$  позволяет выделить двухградусную фракцию ( $100-102^{\circ}$ ) с содержанием 93% метилциклогексана с выходом от потенциала 73%.

Таким образом, проведенная работа показала возможность выделения из бензина сураханской отборной нефти метилциклопентана, циклогексана и метилциклогексана со степенью чистоты 94,8; 90—97 и 93% соответственно.

---

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАФТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ДЛИННОЙ БОКОВОЙ ЦЕПЬЮ

А. З. Дорогощинский, В. И. Лаврентьев, А. В. Лютер,  
Н. П. Мельникова, В. А. Куприянов

*(Грозненский нефтяной научно-исследовательский институт)*

Одной из малоизученных (но имеющих важное значение для получения различных продуктов) групп углеводородов являются нафтеновые углеводороды с длинной боковой цепью.

Принципы синтеза нафтеновых углеводородов с длинной боковой цепью заключаются в осуществлении трех основных ступеней: первая ступень — полимеризация олефинов; вторая ступень — алкилирование ароматики олефинами; третья ступень — гидрирование ароматического кольца полученного алкилпроизводного бензола.

Например, получение технического изодецилциклогексана производилось следующим образом: димер амиленов (диизоамилен) был получен при полимеризации пентан-амиленовой фракции термкрекинга в присутствии фосфорной кислоты. Режим полимеризации был следующим: температура 170—180°, давление 50—60 атм, объемная скорость 3—4  $\frac{\text{объема сырья}}{\text{об. катал.-час}}$ . При этом превращение амиленов составило 70% от содержания их в исходной пентан-амиленовой фракции.

Далее из технического диизоамилена был выделен концентрат димера, выкипающий в пределах 120—185°, которым алкилировался бензол. Реакции алкилирования бензола высокомолекулярными олефинами проводились в присутствии различных катализаторов — хлористого алюминия, серной кислоты и др. Условия алкилирования бензола диизоамиленом в присутствии серной кислоты были следующими: крепость серной кислоты 97%, продолжительность контакта 2 часа, отношение бензола к диизоамилену 5 : 1, температура реакции 20°.

После осуществления реакций алкилирования был получен технический изодецилбензол — фракция, выкипающая в пределах 180—350°. Для этого продукта характерна была высокая



плотность — 0,86—0,88, высокая температура начала кристаллизации — от 21 до 35° и низкая калорийность, не превышающая 10 100 ккал/кг. Изодecilбензол подвергался гидрированию, в частности, в присутствии никелевого катализатора. Условия гидрирования были следующими: давление 7 атм, температура 150—200°, объемная скорость 0,2 час<sup>-1</sup>.

В результате проведения вышеуказанных операций были получены технические фракции нафтеных углеводородов с длинной боковой цепью: концентрация нафтеных достигала во фракциях 98—100%.

Общие свойства некоторых синтезированных технических фракций нафтеных углеводородов с длинной боковой цепью приведены в таблице.

Физико-химические свойства	Нонилциклогексан	Изодецилциклогексан	Додецилциклогексан
Плотность, 20/4 . . . . .	0,8440	0,8457	0,8630
Фракционный состав:			
начало кипения, °С, . . . . .	212	184	270
10% выкипает при температуре, °С . .	240	234	283
30%     "     "     "     "     "     " . .	249	253	293
50%     "     "     "     "     "     " . .	254	273	312
70%     "     "     "     "     "     " . .	258	300	326
90%     "     "     "     "     "     " . .	266	332	345
конец кипения, °С . . . . .	284	350	365
Показатель лучепреломления . . . . .	1,4645	1,4622	1,4768
Теплотворная способность, ккал/кг . . . .	10355	10380	10300
Температура замерзания, °С . . . . .	—51	—66	—40
Содержание нафтеных углеводородов, вес. %	98,6	98,0	100

Приведенные данные свидетельствуют о том, что полученные синтетическим путем нафтеные углеводороды с длинной боковой цепью обладают ценными для топлив свойствами: высокой плотностью, высокой калорийностью и низкой температурой замерзания.

## ГОМОГЕННОЕ ДЕМЕТИЛИРОВАНИЕ КРЕЗОЛОВ

Ли Гуан-нянь, М. Г. Гоникберг

(Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)

Проведенные исследования гомогенного деструктивного гидрирования толуола и фенола показали, что в отсутствие катализаторов при высоких давлениях водорода в одинаковых условиях деметилирование толуола протекает значительно быстрее по сравнению с дегидроксилированием фенола. В обоих этих процессах гидрирование ароматического кольца происходит в весьма незначительной степени. Эти результаты позволили предположить, что в условиях гомогенного деструктивного гидрирования (470—520°, давление 200—600 атм) возможно осуществить деметилирование крезолов с получением значительных выходов фенола (наряду с бензолом и толуолом). Проведенное исследование подтвердило это предположение.

**Выход жидких продуктов (без воды) при гомогенном деструктивном гидрировании о- и м-крезолов**  
(в вес. % к исходному крезолу)

$P_{нач}$ , атм	Исходный крезол	Бензольная фракция 60—95°	Толуоль- ная фракция 95—113°	Промежу- точная фракция 113—175°	Фенольная фракция 175—186°*	Исходный крезол**	Всего
100	орто	2,5	7,9	4,3	23,2	49,5	87,4
	мета	0,7	6,1	2,2	9,6	70,3	88,9
200	орто	7,0	12,0	4,0	29,2	29,4	81,6
	мета	2,8	7,5	2,1	12,7	60,5	85,6
300	орто	13,8	13,6	3,7	29,9	15,5	76,5
	мета	7,1	10,8	2,2	17,5	39,2	76,8

\* В случае м-крезола — фракция 175—192°.

\*\* В цифры этого столбца включен также выход более высококипящих продуктов в количестве 4—7%.

Опыты проводились в автоклаве при  $490^{\circ}$  и начальных давлений водорода 100, 200 и 300 атм (молярное соотношение  $H_2$  : крезол соответственно 0,9; 1,8 и 2,7). Результаты опытов с *о*- и *м*-крезолами (продолжительность опыта 3 часа) приведены в таблице.,

Из данных таблицы следует, что при изученном процессе могут быть (в случае *о*-крезола) получены выходы фенола, достигающие 30 вес. % к исходному крезолу. В случае *м*-крезола процессы деметилирования и дегидроксилирования протекают значительно медленнее.

При гомогенном деструктивном гидрировании *п*-крезола выходы всех фракций близки к полученным с *о*-крезолом.

Одновременно с упомянутыми выше процессами при гомогенном деструктивном гидрировании крезолов происходят также, с одной стороны, распад последних с образованием окиси углерода и метановых углеводородов и, с другой стороны, реакции алкилирования и рекомбинации радикалов, приводящие к образованию небольшого количества высококипящих продуктов (в частности, ксилоленов).

Радикально-цепная схема механизма изученной реакции включает зарождение цепей при термическом разрыве связей  $HO-C_6H_4-CH_2-N$  (или  $HO-C_6H_4-CH_3$ ), а также  $CH_3-C_6H_4-O-N$ . Последующее развитие цепей происходит в результате взаимодействия атомарного водорода с молекулами крезоло с образованием радикалов  $\dot{C}_6H_4OH$  и  $\dot{C}_6H_4CH_3$  (а также  $\dot{C}_6H_4CH_2$  и  $\dot{OH}$ ), которые в свою очередь генерируют атомарный водород, реагируя с молекулами  $H_2$ . Обрыв цепей приводит к образованию высококипящих продуктов.

## РАДИОЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ УГЛЕВОДОРОДОВ

Ю. Л. Хмельницкий, К. И. Зимина, А. А. Полякова,  
В. М. Никитина

*(Всесоюзный научно-исследовательский институт по переработке нефти  
и газа и получению искусственного жидкого топлива, Москва)*

Для выяснения и уточнения механизма реакций, протекающих в углеводородах под влиянием ионизирующего облучения, представляет интерес детальное исследование как газообразных, так и жидких продуктов распада. Исследование продуктов радиолиза углеводородов различного строения (с одинаковым числом углеродных атомов в молекуле) позволяет сделать выводы о стабильности к облучению таких линейных структур, как гексаны и гексены, и углеводородов циклического строения: циклогексан, циклогексен, бензол.

Сочетание данных по радиолизу с результатами термохимических и масс-спектрометрических исследований взаимодействия электронов с молекулами также будет способствовать более углубленному изучению процессов радиолиза.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие углеводороды: парафиновые углеводороды  $C_6H_{14}$ ;  $\alpha$ -олефины  $C_6H_{12}$ , циклогексан  $C_6H_{12}$ ; циклогексен  $C_6H_{10}$ ; бензол  $C_6H_6$ .

Опыты проводили при комнатной и повышенной температурах. Измерение температуры производили двумя термopарами, соединенными с записывающим потенциометром.

Образцы чистых углеводородов тщательно освобождали от растворенных газов в глубоком вакууме ( $10^{-4}$  мм рт. ст.), после чего подвергали облучению  $\gamma$ -лучами кобальта-60 на специально оборудованной установке, описанной в трудах Конференции по мирному использованию атомной энергии. Мощность дозы облучения замеряли общеизвестным методом по превращению двухвалентного железа в трехвалентное. Последняя составляла величину порядка 110—130 рентген/сек в реакционных устройствах типа вакуумной ампулы и достигала 200 рентген/сек в специальных кольцевых реакторных устройствах. В некоторых опытах, проведенных на другом источнике облучения, мощность

дозы равнялась 800 *рентген/сек* (определялась с помощью так называемого цериевого дозиметра).

Для анализа газообразных продуктов кювету с образцом после облучения помещали в вакуумную систему с калиброванными объемами; образец дегазировали, измеряли давление выделившегося газа, после чего образец переводили в напускную систему масс-спектрометра и анализировали.

Применяемая система позволяет количественно оценивать выход различных продуктов радиолиза.

В жидких продуктах радиолиза с помощью масс-спектрометрии устанавливали типы образовавшихся углеводородов и их распределение по молекулярным весам. Типы структур непредельных углеводородов были охарактеризованы по инфракрасным и ультрафиолетовым спектрам поглощения. Ароматические углеводороды определяли по спектрам поглощения в ультрафиолете.

В качестве примера приводится углеводородный состав газообразных продуктов радиолиза циклогексана и н.гептана:

Наименование углеводородов	Радиолиз	
	циклогексана	н. гептана
Метан . . . . .	37,0	39,4
Этилен . . . . .	13,0	12,1
Этан . . . . .	2,0	4,7
Пропилен . . . . .	7,0	11,1
Пропан . . . . .	4,0	8,2
Бутилены . . . . .	22,0	7,5
Изобутан, н. бутан . . .	7,0	10,1
Амилены . . . . .	8,0	1,9
Изопентан, н. пентан . .	0,0	4,8

Наличие всей гаммы непредельных и парафиновых углеводородов  $C_1 - C_5$  указывает на глубокие процессы превращения, протекающие при радиолизе.

Об этом свидетельствует также наличие в жидких продуктах реакции непредельных углеводородов, установленных по инфракрасным спектрам поглощения.

**МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ  
СОСТАВА СУММАРНЫХ ФЕНОЛОВ СМОЛ  
ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ**

**Х. Т. Раудсепп**

*(Таллинский политехнический институт)*

Первоочередной задачей для характеристики состава суммарных фенолов должно быть определение количества отдельных групп соединений, одно- и двухатомных фенолов, гетероциклических соединений и т. д. Такой групповой анализ дал бы возможность в достаточной степени охарактеризовать состав широких фракций суммарных фенолов и показать возможность их промышленного применения.

Метод определения группового состава суммарных фенолов был разработан нами при исследовании фенолов смолы прибалтийских (эстонских) сланцев. Сущность метода заключается в следующем: суммарные фенолы разгоняются на 2—5-градусные фракции на колонке эффективностью 15—25 теоретических тарелок; полученные фракции характеризуются молекулярным весом, содержанием гидроксильных групп и элементарным составом; количества отдельных фракций четкой перегонки характеризуют количества соединений, имеющих температуры кипения в пределах кипения фракции. В настоящее время имеется достаточно данных о температурах кипения индивидуальных фенолов, что позволяет сделать выводы о составе фракции. Из данных анализа вычисляют для каждой фракции содержание ОН-групп и атомов кислорода на 1 моль вещества. Полученные данные характеризуют содержание двухатомных и гетероциклических фенолов (и полуэфиров) в каждой фракции. Содержание двухатомных фенолов в молярных процентах выражается следующей формулой:

$$\left( \frac{S_{\text{ОН}} \cdot M}{100 \cdot 17} - 1 \right) \cdot 100,$$

а содержание оксикумаронов (и моноэфиров двухатомных фенолов) формулой

$$\left( \frac{S_{\text{O}} \cdot M}{100 \cdot 16} - \frac{S_{\text{OH}} \cdot M}{100 \cdot 17} \right) \cdot 100,$$

где  $S_{\text{OH}}$  — содержание ОН-группы;

$S_{\text{O}}$  — содержание кислорода;

$M$  — средний молекулярный вес фракции.

Зная пределы кипения фракции, можно с достаточной точностью произвести пересчет молярных процентов в весовые.

Путем использования указанного метода определения группового состава суммарных фенолов удалось охарактеризовать состав суммарных фенолов смолы полукоксования эстонских сланцев и показать, что суммарные фенолы содержат, кроме гомологов фенола, значительные количества двухатомных фенолов, нафтолов, оксикумаронов, которые необходимо учесть при разработке методов использования фенолов.

## О ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

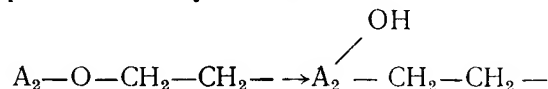
А. Я. А р н а

(Таллинский политехнический институт)

Термическое разложение горючих сланцев до недавнего времени рассматривали как процесс последовательной деструкции макромолекулы органического вещества и промежуточных продуктов термического распада его. Многие авторы описывали кинетику термического разложения керогена по схеме реакции первого порядка.

Проведено исследование термического разложения горючих сланцев (кукерсит и диктионемовый сланец) в температурном интервале 250—500°.

При температурах ниже 250°, при которых выделение летучих веществ ничтожно и внешний вид керогена не меняется, наблюдается существенное изменение в химическом характере керогена: повышение ненасыщенности основного углеродного скелета керогена. Уже при низких степенях термического разложения керогена заметно уменьшение содержания эфирного и сложноэфирного кислорода и в соответствии с этим увеличение содержания фенольной гидроксильной группы. Таким образом уже в стадии низкотемпературного разложения керогена наблюдаются внутримолекулярные перегруппировки в макромолекуле. Весьма интересный факт представляет собой появление фенольной структуры при низких температурах. Мы считаем, что в этих условиях происходят внутримолекулярные перегруппировки по следующей схеме:



Этот вывод подтверждается прямым определением фенольной гидроксильной группы, а также уменьшением растворимости керогена в органических растворителях после обработки его безводным бромистым алюминием. Из вышесказанного сле-



дует, что уже низкотемпературная обработка керогена приводит к его стабилизации и образованию новых типов химических связей.

Решение проблем кинетики термического разложения керогена с предположением протекания реакции первого порядка не может привести к правильным результатам. Наряду с разложением исходной молекулы керогена ( $A$ ) в термобитум ( $B$ ) и летучие продукты ( $C$ ) идет образование твердого остатка с новыми свойствами ( $A'$ ), разложение которого подчиняется другим закономерностям:

- 1)  $A \xrightarrow{K_1} A' + B + C$ ;
- 2)  $A' \xrightarrow{K_2} A'' + B' + C'$ ;
- 3)  $A'' \xrightarrow{K_3} A''' + B'' + C''$  и т. д.

Скорость реакции по мере ее углубления постепенно падает. Следовательно,

$$K_1 > K_2 > K_3 \text{ и т. д.}$$

Экспериментальные материалы подтверждают правильность нашего вывода. •Если для определения константы скорости пользоваться уравнением

$$\tau K = \ln \frac{100}{100 - x},$$

где  $x$  — степень разложения керогена в процентах, тогда

$$K = K_0 e^{-bx},$$

где  $K_0$  и  $b$  — константы.

Энергия активации термического разложения керогена в температурном интервале 275—350° составляет 62 100 кал/моль. Высокая энергия активации термического разложения керогена указывает на разрыв углерод-углеродных связей и, следовательно, согласуется с нашими представлениями о стабилизации керогена.

Образование термобитума как промежуточной стадии термического разложения горючего сланца зависит от условий проведения нагревания. При одинаковых степенях разложения керогена битум, полученный при более высоких температурах, содержит больше кислорода и меньше углерода, нежели битум низкотемпературного разложения. При одинаковой температуре битум с большей степенью разложения содержит больше углерода и меньше водорода, кислорода и серы. Исходя из вышесказанного, нельзя говорить о температуре битуминиза-

ции, так как битуминизация сланца кукурсита с хорошим выходом происходит в широком температурном интервале 300—475°. Свойства битумов определяются рядом параллельных реакций: образованием битума из керогена, разложением битума на смолу, газ и воду, и реакциями конденсации, полимеризации и внутримолекулярных перегруппировок в битуме и керогене.

Образование легких погонов смолы происходит в результате первичного разложения керогена. В температурном интервале 300—330° образуется примерно 85% от максимального выхода бензиновой фракции, а 15% — в результате крекинга тяжелой смолы. Отсюда можно сделать заключение, что летучие вещества образуются независимо друг от друга и являются продуктами первичного разложения.

Таким образом, химическая природа летучих веществ низко- и среднетемпературного разложения определяется в основном химическими свойствами исходного вещества, а не вторичными реакциями в паровой фазе.

---

## **ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА КЕРОГЕНА ПРИБАЛТИЙСКОГО ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА КУКЕРСИТА И НОВЫЙ ПУТЬ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

**А. С. Фомина, Л. Я. Побуль, З. А. Дегтерева**

*(Институт химии АН ЭССР, Таллин)*

Изучался кероген кукерсита методом окислительной деструкции марганцевокислым калием в щелочной среде и взаимодействия с азотной кислотой различных концентраций.

Разработаны особые условия многоступенчатой окислительной деструкции керогена кукерсита, позволившие впервые путем окислительной деструкции керогена выделить 77,7% углерода в виде органических соединений различной сложности. Найдены условия раздельной ступенчатой деструкции сложных осколков продуктов расщепления керогена. Показано, что кероген кукерсита не содержит устойчивых к окислителю структурных элементов.

Разработаны условия разделения продуктов окисления на группы, отличающиеся по составу и свойствам. Из продуктов окислительной деструкции керогена кукерсита выделено 38,4% углерода в виде двухосновных кислот выше щавелевой (от янтарной до себаценовой включительно). Показано, что в веществе керогена углерод в насыщенной части структуры составляет более 50%.

Полученные результаты, кроме их теоретического познавательного значения, явились основой нового химического пути переработки сланца кукерсита на двухосновные насыщенные кислоты, представляющие собой один из основных компонентов для синтеза широкого ассортимента химических продуктов.

Взаимодействие с азотной кислотой показало, что кероген кукерсита реагирует по типу соединений алифатического характера и в условиях, когда ароматические и оксиароматические соединения переходят в нитрофенолы и другие нитросоединения, в качестве продуктов окисления образуются главным образом насыщенные двухосновные кислоты, немного

одноосновных насыщенных кислот (2—4%) и сложные полифункциональные кислоты с низким отношением  $C/H = 8$ . Это указывает на то, что в веществе керогена не содержатся в сколько-нибудь значительных количествах оксibenзольные структурные элементы, имеющиеся в гуминовых кислотах. Последнее дает возможность предполагать, что высокое содержание фенолов в смоле полукоксования этого сланца обусловливается не имеющимися в структуре керогена производными фенольных элементов, а соединениями с алифатическим углеродом. Эти соединения в результате дегидратации под влиянием высоких температур или при невысоких температурах под воздействием реагентов, резко снижающих энергию активации этого процесса, легко ароматизируются и, в особенности, легко образуют моно- и полифенолы.

Изучение возможности использования азотной кислоты в качестве промышленного окислителя керогена кукерсита для получения двухосновных кислот от янтарной кислоты до себациновой показало, что азотная кислота может быть применена в концентрированном виде без добавления и в разбавленном виде под давлением. При этом выход кислот доходит по весу до 55% от исходного керогена. Окисление проводилось на концентрате керогена с содержанием 85—90% органического вещества. Стоимость исходного концентрата, считая нижний предел выхода кислот 300 кг/т, не достигает 1000 руб. на тонну вышеуказанной смеси кислот. Расход азотной кислоты на тонну составляет максимально 1:9 (60% концентрации). Исходя из данных лабораторных исследований считаем процесс окислительной переработки концентрата керогена на насыщенные двухосновные кислоты экономически целесообразным. Запасы сырья для этого процесса практически можно считать неограниченными. Получение концентрата не представляет трудностей.

---

**О СОСТАВЕ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА БЕНЗОЛА  
И ТИОФЕНА В ЛЕГКИХ ФРАКЦИЯХ СМОЛЫ  
ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СРЕДНЕВОЛЖСКИХ  
СЛАНЦЕВ САВЕЛЬЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

**Б. П. Федоров, Я. Л. Гольдфарб, Г. И. Горюшкина**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Изучен индивидуальный и количественный состав соединений ряда бензола и тиюфена, заключающихся в легкой фракции смолы термического разложения средневожских сланцев Савельевского месторождения.

Были исследованы два образца легкой фракции смолы, полученные на экспериментальной установке в Таллине ЭНИНом АН СССР совместно с Институтом химии АН ЭССР. Один образец фракции был отогнан до 200° из смолы, полученной процессом ЭНИНа при термическом разложении сланцев (температура 400°); другой образец с температурой кипения до 200° был выделен из смолы, полученной тем же процессом при 725°.

Химическими и физическими методами был получен тиюфеноароматический концентрат, содержащий свыше 90% соединений ряда тиюфена и ароматических углеводов.

Для установления химической природы тиюфеновых соединений и ароматики и определения их количества концентрат был разогнан на фракции, кипящие в интервалах 78—85°, 109—114°, 134—138° и 156—163°.

Действием на эти фракции веществами, избирательно реагирующими преимущественно с наиболее активными тиюфенами, были выделены производные тиюфена и его гомологов и отождествлены с соответствующими синтетическими образцами.

Так, из исследованных образцов сланцевых масел были выделены и отождествлены следующие соединения: бензол, толуол, м-ксилол, нафталин, тиюфен, 2-метилтиюфен, 2,5-диметилтиюфен, 2-метил-5-этилтиюфен. Полученные данные были подтверждены также оптическими методами исследования.

Количественное определение тиафена и его гомологов в указанных выше фракциях, содержащих еще небольшое количество непредельных углеводородов, основано на применении метода бромирования и йодирования, разработанного для таких смесей.

Для оценки содержания тиафеновых соединений и ароматических углеводородов приводятся данные анализа исследованных образцов в пересчете на 1 т сухого сланца.

1) Легкая фракция смолы, полученная при термическом разложении савельевских сланцев при 400°, содержит около 0,29 кг бензола, 0,82 кг толуола, 0,60 кг ксилолов, 0,17 кг тиафена, 0,96 кг 2-метилтиафена, 1,28 кг 2,5-диметилтиафена, 1,04 кг 2-метил-5-этилтиафена. Кроме того, при хроматографировании выделено 5,95 кг малосернистого (0,03% S) бензина, в состав которого входят главным образом алифатические углеводороды.

2) Легкая фракция смолы, полученная при термическом разложении савельевских сланцев при 725°, содержит около 1,12 кг бензола, 1,53 кг толуола, 0,72 кг ксилола, 0,17 кг тиафена, 0,52 кг 2-метилтиафена, 0,70 кг 2,5-диметилтиафена и 0,5 кг 2-метил-5-этилтиафена. Эта фракция почти не содержит алифатических углеводородов.

Данные исследования позволяют сделать следующие выводы: из смолы термического разложения средневожских сланцев методом ЭНИНа АН СССР могут быть получены ценные продукты в практически приемлемом количестве (свыше 0,5%, считая на сухой сланец).

Сопоставление данных о химической природе соединений и количественном содержании тиафенов и ароматических углеводородов в исследованных маслах показывает, что процесс термического разложения сланцев при 725° сопровождается ароматизацией не только за счет алифатических углеводородов, но также и вследствие обессеривания гомологов тиафена, вероятно, под влиянием сульфидов тяжелых металлов. Это подтверждает заметное снижение относительного количества гомологов тиафена в жидких продуктах термического разложения сланцев при 725° по сравнению с процессом при 400°.

## **О ВЫДЕЛЕНИИ И ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ ПОЛУКОКСОВАНИЯ И ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЧЕРЕМХОВСКИХ УГЛЕЙ**

**А. А. Кругликов**

*(Нижне-Тагильский завод пластмасс)*

В процессах полукоксования и гидрогенизации черемховских углей получается большое количество одноатомных и двухатомных фенолов, извлекаемых из сточных вод экстракцией бутилацетатом. Получаемые после отгона бутилацетата сырые фенолы содержат более 50% двухатомных фенолов: пирокатехина, резорцина и их метильных и других алкильных производных. Для разделения смеси двухатомных фенолов на отдельные изомеры нужна исключительно четкая ректификация, причем в связи с тем, что двухатомные фенолы весьма склонны к осмолению, необходимо остаточное давление менее 1 мм рт. ст. и требуется остекленная аппаратура. В силу этих причин разделение смеси двухатомных фенолов на отдельные изомеры путем ректификации весьма затруднительно и ни в одной стране в промышленном масштабе не осуществлено.

Нами получен чистый пирокатехин, выделена суммарная фракция двухатомных фенолов.

Для получения пирокатехина на ректификационных колоннах отбирали фракцию, выкипающую в пределах 225—260° и представляющую собой смесь пирокатехина, 3-метилпирокатехина, 4-метилпирокатехина и высших одноатомных фенолов, выкипающих в этом температурном интервале. Разделения одноатомных и двухатомных фенолов достигали извлечением пирокатехинов водой с последующим отгоном воды в вакууме. Из полученной при этом смеси пирокатехинов сам пирокатехин при медленном охлаждении хорошо выкристаллизовывался. Кристаллы отжимали на центрифуге и промывали дихлорэтаном. Получаемый при этом технический пирокатехин — ценнейшее сырье для производства фармацевтических препаратов, дубителей и синтетических красителей — первый советский

препарат пирокатехина. До этого пирокатехин ввозился из-за границы.

После отбора на ректификационных колоннах фракции, выкипающей в пределах 225—260°, в кубах остается смесь двухатомных фенолов и образовавшихся в процессе ректификации продуктов осмоления. Получение двухатомных фенолов путем дальнейшей дистилляции этого остатка связано со значительными потерями вследствие осмоления. В связи с этим был разработан метод извлечения из этого остатка суммарного количества двухатомных фенолов путем экстракции их водой. Из полученного при этом водного раствора двухатомные фенолы могут быть выделены отгонкой воды в вакууме, экстракцией бутилацетатом или высаливанием, причем первый из этих трех путей оказался предпочтительнее. Полученная фракция, представляющая собой смесь двухатомных фенолов, служит отличным сырьем для изготовления синтетических смол и пластмасс.

Особый интерес представляет получение эпоксидных смол путем конденсации этих фенолов с эпихлоргидрином в щелочной среде. Получаемые при этом эпоксисмолы не уступают по своим показателям смолам, полученным на основе дефицитного дифенилолпропана. Характерно, что полученные на суммарной фракции двухатомных фенолов эпоксидные смолы имеют значительно меньшую вязкость, чем смолы на дифенилолпропане с тем же содержанием эпоксидных групп. Разработка технологии получения эпоксидных смол на основе суммарной фракции двухатомных фенолов значительно расширяет сырьевую базу производства эпоксисмол и позволяет во много раз увеличить производство этих смол в Советском Союзе.

---



**ПРИРОДНЫЕ КАРБИДЫ УРАНА  
В МАГМАТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОДАХ  
И ИХ РОЛЬ В ОБРАЗОВАНИИ НЕФТИ И БИТУМОВ**

**Ф. Я. Сапрыкин**

*(Всесоюзный научно-исследовательский геологический институт,  
Ленинград)*

Предположение о существовании природных карбидов тяжелых металлов впервые высказал Д. И. Менделеев. Им была создана теория неорганического происхождения нефти. Д. И. Менделеев допускал проникновение воды внутрь земли на значительную глубину, где, по его мнению, находились карбиды тяжелых металлов и, в частности, карбид железа. При взаимодействии воды с карбидами и образовывалась нефть.

В 1896 г. Мауссоном в лабораторных условиях был получен карбид урана. Далее было установлено существование двух карбидов урана: моно- и дикарбид. Монокарбид получается из металлического урана и углерода при нагревании до  $2100^{\circ}$ , а дикарбид урана — при более высокой температуре. Если углерод заменить метаном, то монокарбид урана образуется при более низких температурах, порядка  $625—900^{\circ}$ . Дикарбиды образуются при температурах свыше  $1000^{\circ}$ .

Карбиды урана являются исключением из группы карбидов тяжелых металлов и при разложении водой, разбавленными растворами соляной, азотной и серной кислот дают не ацетилен, а около  $\frac{1}{3}$  газообразных углеводородов и около  $\frac{2}{3}$  жидких и твердых углеводородов. Разнообразие продуктов взаимодействия карбидов урана с водой объясняется изменением валентности урана во время разложения и радиоактивным воздействием его на образующиеся углеводороды.

Наличие карбидов урана в магматических кристаллических породах нами было установлено случайно. В одном из тектонических разломов Средней Азии, где хорошо выражена рудная урановая минерализация, были найдены холодные источники с газовыделением. Можно было предполагать, что газовыделение связано с эрозивной деятельностью этих вод на кристаллические породы. Для проверки этого были отобраны породы

различного петрографического состава и в лабораторных условиях проведено их разложение слабopодкисленной водой.

Установлено, что при комнатной температуре газы разложения не содержат метана или содержат только следы его. При нагревании до  $80^{\circ}$  происходит бурное газовыделение с повышенным содержанием метана. Чем больше урана содержит порода, тем больше в газе метана. Было также установлено, что на количественный выход метана влияет степень раздробленности пород. Чем тоньше раздроблена порода, тем меньше выход метана.

При исследовании состава подпочвенного газа в зоне разлома с урановой минерализацией методом масс-спектрографии было установлено присутствие в газах, кроме метана, углеводородов с высоким молекулярным весом (42; 54—56; 69—70; 83—84; 97—98; 111—112). Количество таких углеводородов в газе составило  $10^{-2}$ — $10^{-4}\%$  по объему. Присутствие в газе углеводородов с высоким молекулярным весом является признаком существования в природных условиях дикарбидов урана. При разложении дикарида урана образуется этилен, который под воздействием образовавшейся гидроокиси урана полимеризуется с образованием молекул высокого молекулярного веса (56, 84, 112). Молекулы с промежуточными молекулярными весами (42, 70, 88) указывают на то, что в процессах полимеризации принимает участие также и метан. На возможность полимеризации углеводородов под воздействием радиоактивной эманаии указывает Шлезингер и другие исследователи.

Процесс полимеризации не заканчивается с образованием углеводородов молекулярного веса 112, а идет дальше с образованием жидких и твердых углеводородов. На это указывают многочисленные факты нахождения углеводородов в кристаллических породах типа тухолита, карбурана, карбуцера нефтеподобных углеводородов и нефти.

Вышеизложенное дает основание утверждать, что высказанное Д. И. Менделеевым предположение о существовании в природных условиях карбидов металлов является реальной действительностью. Карбиды тяжелых металлов, в частности урана, не обязательно должны находиться на больших глубинах. Они могут находиться в магматических кристаллических породах, выходящих на земную поверхность.

Проведенные исследования являются первым шагом к постановке более широкого изучения магматических пород как материнских нефтеобразующих пород.

## К ВОПРОСУ О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПРОЦЕССА КОКСОВАНИЯ УГЛЕЙ

Д. М. Лисин

*(Химико-металлургический институт Западно-Сибирского отделения  
АН СССР, Новосибирск)*

В решении актуальной проблемы широкого использования в производстве доменного кокса газовых углей Востока страны, в связи с огромным развитием там черной металлургии и химической промышленности, имеет существенное научное и практическое значение задача установления общих закономерностей реального процесса коксования углей (макропроцесса).

Сложность и неизвестность химического состава углей, разнообразие их свойств, неизотермичность процесса, специфика газовых углей и др. делают почти невозможным прямое использование методов органической химии и химической кинетики индивидуальных реакций. Поэтому в поисках специальных методов исследования были применены в первом приближении методы теории подобия, особенно интегрального подобия, и методы статистического исследования (обобщенные характеристики процессов).

Результаты первых исследований рассматриваются по трем вопросам: общая схема процесса коксования углей; прибор (установка); методы анализа, обобщения и результаты их.

Представлена общая схема процесса коксования углей как комплекса тепловых, химических и физико-химических процессов. Она позволила оттенить специфику коксования в процессе пиролиза топлива, усмотреть четыре группы возможных принципиальных технологических схем процесса по четырем признакам и выразить процесс общим уравнением:

$$K = \psi(\tau, T, V, U), \quad (1)$$

где  $K$  — кокс, его свойства,  $\tau$  — время,  $T$  — тепловые процессы,  $V$  — химические процессы,  $U$  — физико-химические изменения коксующего слоя.

По требованию схемы и уравнения (1) исследованы свойства промышленного кокса  $K$ , как определяемого состояния в уравнении (1), и разработаны на основе теории подобия прибор для термического изучения углей ПТУ-4 с загрузкой угля до 1 кг и лабораторная установка. Они позволили снимать в конечном и динамическом виде характеристики определяющих состояний процесса (1):  $\tau$  и  $T$ ,  $V$  — как степень и скорость превращения угля по летучим, смоле, газу, пирогенетической воде и др.,  $U$  — как физико-химические изменения среды по удельному объему, внутренней напряженности, вязкости, а также анализировать результат по коксу и всем химическим продуктам.

Путем критериального анализа теплообмена в коксующем слое (критерий гомохронности Фурье в интегральном виде) показано, что повышение относительной средней интегральной температуры слоя достаточно подчиняется экспоненциальной закономерности регулярного теплового режима Г. М. Кондратьева.

Приняв, что в изучаемом процессе распределение энергии происходит по закону Больцмана при усредненном значении фактора Больцмана и при обобщенном значении коэффициента скорости процесса  $\omega_*$  мы составили для химического превращения угля ( $V$ ) кинетическое уравнение

$$\frac{dV}{d\tau} = \omega_* [t(\tau)] \cdot f(1 - V) = M_* \cdot e^{-\frac{E_*}{RT(\tau)}} \cdot f(1 - V), \quad (2)$$

методом теории интегрального подобия преобразованное в уравнение функциональной связи

$$V = \varphi(B_*) = \varphi \left\{ \int_{\tau_0}^{\tau_k} \omega_* [t(\tau)] \cdot d\tau \right\}, \quad (3)$$

где  $B_*$  есть обобщенный интегральный кинетический критерий. Обработка по (3) опытных данных ( $V$ ) привела к стройным параболическим зависимостям.

Рассмотрение физического смысла критерия  $B_*$  с использованием данных Брейтмана показало, что он является безразмерным выражением эффективной работы активации и определяет собой степень превращения угля в кокс, а его коэффициент  $\omega_*$  — переменной мощностью этой работы и определяет интенсивность, кинетику этого превращения, влияя на качество продуктов коксования. Такое обобщение открывает возможности анализа реального процесса коксования. Установлено, что относительное удельное количество летучих пропорционально

обобщенному коэффициенту

$$\frac{V}{1-V} = P \cdot \omega_* = P_* \cdot e^{-\frac{E_*}{RT(\tau)}}. \quad (4)$$

Это уравнение позволяет определять обобщенные энергии активации реального процесса коксования отдельных углей и шихт ( $E_*$ ).

Обработаны также опытные данные изменений физико-химических свойств слоя как функций  $V = \psi(B_*)$  и выполнены сопоставления результатов по  $K, T, V, U, B_*$ .

Необходимо отметить, что первые результаты не дают пока окончательного решения поставленной задачи.

-----

## ЛИГНИТЫ ЗАКАРПАТЯ, ИХ СОСТАВ И ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

А. М. Куришко

(Ужгородский государственный университет)

Лигниты — разновидность бурых углей — в значительных количествах залегают в недрах Закарпатской области. В нескольких месторождениях области ведется промышленная добыча их с последующим использованием в качестве топлива для местной промышленности и в быту. Из-за высокого содержания влаги (35—63%) и золы (21—45%) лигниты являются топливом низкокалорийным (1300—1800 кал). По этой причине представляется важным изыскание иных, более рациональных путей использования лигнитов. С этой целью нами проведено изучение химического состава лигнитов нескольких месторождений: Ильницкого, Королевского, Березинского и Ужгородского; изучен процесс полукоксования, проведено извлечение битумов, получение гуматов и гуминовых кислот из них.

При изучении элементарного состава лигнитов нами установлено, что содержание углерода (в %) колеблется в пределах 49,1—50,0, водорода 3,95—4,25, кислорода 19,65—20,56, азота 0,91—1,15 и серы 2,14—3,79 в пересчете на сухую массу лигнита. Спектральным анализом установлено содержание в лигнитах микроэлементов: кобальта, меди, марганца, ванадия, вольфрама, цинка, бора, титана, олова и др.; содержание иода — в количестве 1040—1300 г% и кобальта 310—450 г%, каротина около 1,0 мг%, а гуминовых кислот 12—18% на сухую массу.

При проведении процесса полукоксования лигнитов в лабораторной реторте емкостью 4 л при температуре 550° получены следующие выходы продуктов (в % в пересчете на сухой уголь): полукокса 55,0—58,0, первичной смолы 5,37—5,73, подсмольной воды 14,27—18,31, газов 21,23—21,9 (150—170 л/кг угля).

Зольность полученного полукокса 19,9—30,1%, а теплотворная способность его 3730—6373 кал.

При проведении фракционной разгонки первичной смолы получены выходы фракций (в %): 1) до 170°—5,6—5,89;

2) 170—230°—19,1—23,1; 3) 230—300°—41,13—52,41: остаток (пек) — 25,23—26,57. Первичная смола содержит фенолов до 21%, парафина 12 и гваякола 3%.

Газы полукоксования имеют следующий состав (в %): сероводорода 21,7—21,9, двуокиси углерода 8,7—13,3, метана 28,3—34,47, непредельных углеводородов 1,5—1,6, водорода 5,26—7,8, окиси углерода 10,85—12,0 кислорода 5,0—5,9, азота 10,4—11,12. Теплотворная способность газа 3920—3946 кал.

При исследовании битуминозности лигнитов нами установлено, что выход битумов зависит от применяемых растворителей и является максимальным (в количестве 8%) для лигнита Ильницкого месторождения при применении в качестве растворителя этилового спирта и бензола в соотношении 1:1. При обессмоливании сырого битума смесью метиловый спирт — бензол в соотношениях 10:1 выход битума достигает 71,4%. При рафинировании обессмоленного битума хромовым ангидридом выход монтанвоска составляет 90%. Температура плавления полученного монтанвоска по Крамер-Сорнову равна 70,0°; кислотное число — 120; эфирное число — 37,4; число омыления — 157,4. Из обессмоленного битума выделены три высшие жирные кислоты состава:  $C_{23}H_{46}O_2$ ;  $C_{25}H_{50}O_2$  (гигеновая),  $C_{31}H_{62}O_2$  (мелизиновая).

Лигниты Закарпатья содержат в своем составе микроэлементы (йод, кобальт, цинк, бор и др.), каротин и ксантофилы, а также значительный процент гуминовых кислот, поэтому они являются ценным органо-минеральным туком для малогумусных подзолистых почв Закарпатья и в качестве стимулирующих добавок в пищевой рацион домашней птицы и свиней. Положительный эффект при применении лигнитов в сельском хозяйстве, первичной лигнитной смолы в качестве инсектофунгицида для борьбы с вредителями садов подтверждено опытами, проведенными Бахтинской зональной опытной сельскохозяйственной станцией и Ужгородским откормочным пунктом Треста столовых и ресторанов.

Фенольные фракции первичной лигнитной смолы обладают высокими бактерицидными свойствами, что подтверждено исследованием, проведенным микробиологической лабораторией Ужгородского гос. университета.

Таким образом, лигниты Закарпатья можно использовать не только в качестве малоценного топлива — они представляют значительный интерес как сырье для полукоксования, получения битумов, гуматов и гуминовых кислот и для комплексного использования их как таковых и как продуктов их химической переработки в сельском хозяйстве.

## К ТЕОРИИ СПЕКАНИЯ УГЛЕЙ

Н. С. Грязнов

*(Восточный научно-исследовательский углехимический институт,  
Свердловск)*

Взаимодействие угольных зерен при коксовании представляет собой один из видов гетерогенного процесса, для скорости которого решающее значение имеет величина поверхности соприкосновения фаз. При этом в каждый данный момент во взаимодействии участвует не все количество зеренного твердого или пластического вещества, а лишь поверхностные молекулы тела.

Так же как и многие другие пластические тела, состоящие из высокомолекулярных веществ, размягченные угольные зерна срачиваются вследствие диффузии поверхностных молекул — пластического сваривания или вследствие прилипания к твердой поверхности.

Любое изменение углей в процессе коксования есть результат их термического разложения. Согласно данным об изменении реакционной способности углей при термическом разложении, последнее представляет собой ряд последовательно протекающих реакций типа цепных, из которых каждая отвечает определенному уровню температуры. Спекание является следствием этих реакций и осуществляется в два этапа. Вначале благодаря течению размягченных зерен между ними устанавливается необходимый контакт, после чего смыкающиеся пограничные молекулярные слои сообщаются вовлекаются в цепную реакцию при термическом разложении. В результате на границе устанавливается общая для деформированных зерен жесткая пространственная структура.

Между зёрнами одинаковой микроструктуры граница спекания невидима. Наоборот, между разнородными, в том числе витритовыми зёрнами, сохраняется граница, видимость которой под микроскопом обусловлена различной структурой соприкасающихся зерен. Известно, что отличительные признаки микроструктуры углей сохраняются также после экстрагиро-



вания, окисления и пр. и, следовательно, зависят от остаточной, т. е. более полимеризованной, части вещества, преобладающей в пластической массе угля.

Второй случай — сращивание путем прилипания к твердой поверхности зерен неспекающихся включений обусловлено действием поверхностных сил, вызываемых электростатическим притяжением. Как показывают наблюдения, определенная роль принадлежит также механическому заклиниванию окружающей пластической массы в порах и микрощелях твердых наполнителей. Недостаточное смачивание твердой поверхности в ходе термического разложения препятствует установлению прочных химических связей.

При помощи метода подобия выяснено, что прочность прилипания к твердой поверхности тем выше, чем меньше вязкость пластической массы угля и больше статическое давление. Это правило может быть нарушено, если угли равной вязкости в пластическом состоянии различаются по петрографическому составу. Уголь, петрографически менее однородный, содержит меньше вещества, способного размягчаться (но более текучего), поэтому оно израсходуется при меньшем количестве тощей добавки.

Прочность спекания, осуществляемого исключительно путем прилипания к твердой поверхности, по ряду признаков всегда ниже прочности пластического сваривания.

Спекаемость углей есть признак прочности поверхностного приставания угольных зерен. Поэтому спекаемость отражает лишь один из элементов прочности пористого тела кокса. Последняя зависит также от твердости материала и толщины стенок пор. Еще в меньшей степени спекаемость отражает прочность кускового кокса, которая в значительной мере определяется сопротивлением кокса внутренним напряжениям.

Определение спекаемости углей имеет значение для анализа условий формирования кокса и для заводского контроля их постоянства. При заданных скорости нагревания и давлении спекаемость есть функция текучести и температурного интервала (продолжительности) размягчения. Эти параметры характеризуют все другие проявления пластического состояния углей: толщину пластического слоя, вспучивание, газопроницаемость — и поэтому являются определяющими признаками спекания углей.

## ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

С. С. Драгунов

*(Московский торфяной институт)*

Теоретические работы по изучению строения гуминовых кислот в настоящее время приобретают практическое значение в связи с новыми взглядами на роль гуминовых кислот в удобрении растений, на их физиологическую роль в жизни растений.

Гуминовые кислоты определяют обычно как темноокрашенные коллоидные вещества, растворимые в щелочах и вновь выпадающие из щелочного раствора при подкислении. При этом первый признак — растворимость в щелочах — считается обязательным, наиболее характерным признаком. В последнее время найдены растворители для гуминовых кислот, не обладающие щелочным рН. Соли щелочных металлов гуминовых кислот растворяются в воде так же, как и щелочные соли многих других органических кислот. Цвет гуминовых кислот в зависимости от рН меняется от светло-желтого до почти черного, так что и этот признак не характерен. Коллоидное состояние — еще более нехарактерный признак. Объединяющим признаком рассматриваемых веществ является то, что они образуются при гумификации, т. е. в результате процесса, при котором органическое вещество известной структуры превращается в вещество неизученной структуры, но способное лучше противостоять воздействию химических и биологических агентов.

В природе гуминовые кислоты образуются всюду, где только растительные и животные остатки подвергаются разложению: в почве, торфе, буром угле и т. п. Количество углерода, связанного в гуминовых кислотах торфов, бурых углей и почв, примерно в четыре раза превосходит количество углерода, связанного в органическом веществе всех растений и животных на всем земном шаре. Разнообразие природных гуминовых кислот так велико и в то же время выделение их вследствие весьма легкой изменчивости так затруднительно, что изучение их требует особого подхода.

С точки зрения содержания функциональных групп гумино-

вые кислоты — это оксиксокарбоновые кислоты. По строению молекулы они являются гетерополиконденсатами. В гуминовых кислотах, выделенных из бурых углей, содержание углерода непрерывно возрастает при переходе от землистых бурых углей к блестящим от 60,86 до 71,0%, водорода — от 5,03 до 3,97%; содержание азота для бурых углей Подмосковного района колеблется от 1,43 до 2,10%. Такое значительное разнообразие элементарного состава буроугольных гуминовых кислот исключает возможность для них единой структурной формулы. Очевидно, что каждому типу буроугольных гуминовых кислот будут соответствовать разные формы строения, различающиеся как по количеству и характеру функциональных групп, так и по строению гетероциклов и других кольчатых систем, входящих в молекулу.

С целью выяснения, какие мономеры участвуют в реакции конденсации при образовании гуминовых кислот, мы изучали строение гуминовых кислот на примере торфяных гуминовых кислот, так как хотя мы и не знаем всего комплекса биохимических процессов, происходящих при торфовании, но мы по крайней мере имеем возможность исследовать состав торфообразователей.

Методом хроматофотографирования нами исследован состав гемицеллюлоз главнейших видов растений-торфообразователей, всего около 15 видов. Особый интерес представляют для нас торфообразователи верховых торфов — сфагновые мхи. Зная содержание в составе мха углеводов, уроновых кислот и зная его элементарный состав, можно утверждать, что этот мох содержит около 30—40% веществ ароматической природы, которые могут войти в состав молекулы гуминовых кислот в процессе конденсации. При этом должны быть приняты во внимание вещества, вновь синтезированные различными видами низших грибов, актиномицетов, пенициллов и др. Образовавшиеся гетероциклические соединения наряду с образующимися при конденсации также должны войти в состав макромолекулы гуминовых кислот. Так как некоторые виды *Penicillium* образуют вещества, имеющие семичленные кольца, производные трополона, то можно предположить, что производные трополона могут находиться в почвах и торфах как в водорастворимой фракции, так и входить в состав макромолекулы гуминовых кислот.

Таким образом, гуминовые кислоты из различных торфов также должны отличаться разнообразием. Это подтверждается проведенным нами изучением ряда гуминовых кислот. Мы определили содержание функциональных групп методом метилирования (метанолом + HCl, диметилсульфатом и диазометаном), определяли также кислые, функциональные группы методом потенциометрического титрования. Кривые титрования для

разных гуминовых кислот значительно различались. На основании этих кривых можно судить о константах диссоциации многоосновных гуминовых кислот. Наиболее трудной задачей представляется изучение ядра молекулы. Мы проводили окисление гуминовых кислот в различных условиях: перманганатом — в щелочной среде, перекисью водорода — в кислой среде, кислородом воздуха — в щелочной среде. Если при окислении по Бону буроугольных гуминовых кислот была выделена меллитовая кислота, то при окислении торфяных гуминовых кислот она получена не была.

---

## ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ГУМУСОВЫХ ТОПЛИВ

В. Е. Раковский, М. М. Журавлева, В. С. Позняк,  
М. А. Раковская, Л. В. Пигулевская, В. А. Батуро

(Институт торфа АН БССР, Минск)

Многообразие химического состава растений является главной причиной различия и неоднородности химического состава топлива.

Принципиальная разница термодинамики живых растений обуславливает различие химизма основных процессов синтеза органического вещества и приводит к формированию двух генетических ветвей топлив — гумусовой и сапропелевой. Наземная растительность черпает энергию преимущественно в реакциях окисления кислородом воздуха и частично — в реакциях ароматизации. Водоросли за счет реакции дисмутации образуют гекситы и лентоспирты, получая при этом ограниченные количества энергии. Уже в период синтеза вещества водорослей можно получать продукт, содержащий 7,9% водорода. Ароматизация углеводов у некоторых современных наземных растений (тростника) дает исходный материал (торф), содержащий до 75% ароматических соединений. В прежние геологические эпохи процессы, текущие по схеме  $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_6H_6O_3 + 3H_2O + Q$  для наземной растительности, обитавшей без кислорода, были, очевидно, главными источниками энергии.

Установлено, что при одинаковых условиях обитания разница в химическом составе растений вызывается видовыми различиями растений. Среди растений-углеобразователей выделяются растения, продуцирующие органическое вещество с повышенным содержанием: а) битумообразователей; б) клетчатки; в) углеводов, обладающих способностью образовать лигнин; г) углеводов, склонных к процессам гумификации; д) углеводов, обладающих высокой биохимической устойчивостью вследствие наличия в растениях антисептиков. Таким образом, показано многообразие состава исходных продуктов, образующих различные топлива; отсюда следует принципиальная ошибоч-

ность теории Фишера — Шредера со схемой: лигнин → гуминовые кислоты → гумусовые угли. Эта теория неприемлема и с дополнениями Г. Л. Стадникова. Лигнин не является источником гуминовых кислот, углеводы принимают участие в образовании топлив. Не соответствуют действительности и упрощенные схемы строения угольного вещества, данные Жилле, Фуксом, Кревелином и др., ибо в образовании топлив принимают участие минимум пять резко отличающихся классов веществ.

Накопление органического вещества в природе обусловлено: 1) торможением микробиологических процессов вследствие наличия в растениях антисептиков; 2) малым содержанием в пластах топлива К, Р и N; 3) отчасти затрудненным доступом кислорода, а также структурно-химическими причинами. Даже в нашу эпоху окислительных процессов наблюдается отложение органического вещества вне болот.

Установлено, что степень разложения торфообразователей повышается при переходе к растениям, содержащим больше целлюлозы, и к торфам, содержащим больше минеральных составных частей; степень гумификации падает с ростом содержания в торфах сфагновых мхов, носителей антисептиков.

Главные изменения состава в торфяной стадии происходят в верхних слоях залежи; показано, что до 90% гуминовых кислот образуется в период разрушения гемецеллюлоз микроорганизмами. С повышением степени разложения в пластах торфа возрастает содержание биохимических устойчивых компонентов: восков, изопреноидов, лигнина, гуминовых кислот и субберинов. Это происходит преимущественно за счет безостаточного распада части углеводов. Правило Уайта требует коррекционных поправок, ибо имеются случаи преимущественного распада гемецеллюлоз. Гуминовые кислоты являются продуктом синтеза, текущего в первой фазе распада. Прямая связь между степенью разложения и содержанием устойчивых компонентов наблюдается только в пределах очень узких видов топлива. Процессы образования естественных гуминовых кислот могут быть воспроизведены в лабораторных условиях. Первым продуктом синтеза являются водорастворимые фульвокислоты, которые затем превращаются в высокомолекулярные водорастворимые гуминовые кислоты. Образование гуминовых кислот происходит в период гидролиза легкогидролизуемых веществ, с ростом концентрации HCl повышается выход гуминовых кислот. С увеличением продолжительности нагревания выход гуминовой кислоты также растет. Можно изменять выход гуминовых кислот в пределах 5—20%.

Изучение роли возраста торфа показало, что хотя в торфах процессы текут очень медленно, однако можно обнаружить: 1) превращение фульвокислот в гуминовые, 2) дегидратацию

у алифатической части гуминовых кислот и повышение в них содержания углерода, 3) конденсацию смолистой части битумов и падение битуминозности с возрастом. Показано, что представления Тайлора и Н. Г. Титова противоречат фактам: геохимическая обстановка оказывает влияние на формирование определенного растительного покрова и его химического состава, от чего и зависит состав топлива; в последующем в погребенных слоях торфа битуминозность падает, а не растет; фактические изменения состава, и в том числе углефикация, описаны выше.

Установлены изменения состава пластов вследствие чисто физических процессов: 1) переотложения органического вещества в пределах залежи за счет переноса в виде истинного и коллоидного раствора; отмечено переотложение восков и гуминовых кислот; 2) при полном переносе вещества залежей (водой) выпадение компонентов «гидромассы» происходит в определенной последовательности. Отсюда химический состав алахтонных месторождений формируется закономерно.

Переход торфов в бурые угли соответствует моменту, когда содержание гуминовых кислот в торфе достигает возможного предела и когда исчезнут все углеводы. Среди современных торфов наблюдается наличие таких видов топлива. Найдены торфы, отвечающие представлениям Г. Л. Стадникова о гумусово-сапропелевой природе топлив. У современных торфов, и особенно у погребенных, наблюдаются процессы декарбоксилирования гуминовых кислот и формирование так называемого остаточного угля. Таким образом, процесс формирования элементов каменных углей лежит уже в торфяной стадии. Процессы углефикации обусловлены типами реакций, преимущественное течение которых совершается в последовательности: а) безостаточный распад углеводов, б) циклизация и ароматизация углеводов (торф), в) внутримолекулярные реакции дегидратации и декарбоксилирования (бурый уголь), г) межмолекулярные процессы конденсации (каменный уголь).

---

## КОКСОВАНИЕ УГЛЕЙ С ДОБАВКАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Е. Н. Лоскутова

*(Химико-металлургический институт Западно-Сибирского отделения  
АН СССР, Новосибирск)*

Задачей настоящего исследования было изучение влияния добавок масел, смолы и пека коксохимического производства на физико-механические свойства кокса из газовых и отощенных углей Кузбасса и их смесей, дающих при обычных условиях коксования кокс пониженной прочности.

Л. М. Сапожниковым, И. Н. Николаевым, Б. С. Филипповым, Г. П. Горовой показано, что большие добавки ( $> 1$  и  $\leq 10\%$ ) высокотемпературного пека, смолы и масел вызывают увеличение пластического слоя углей, т. е. воздействуют на их спекающие свойства. При этом отдельные авторы (Б. С. Филиппов, Г. П. Горовая, К. И. Сысков, А. С. Терентьев) наблюдали заметное улучшение прочности кокса из углей и шихт с высоким выходом летучих, с большим содержанием отощенных углей, смесей, содержащих тощие угли и антрациты, и др.

В настоящем исследовании показано, что увеличение пластического слоя при добавках масел, смолы и пека не всегда приводят к упрочнению коксового остатка. Изменение прочности пористого материала кокса из углей К, КЖ, ТС и смесей их с углем Г<sub>2</sub> проходит через максимум при определенной для каждого угля оптимальной добавке. При увеличении добавки пластический слой может расти, а прочность кокса — уменьшается. Для газовых углей добавки тяжелых масел и пека вызывают сначала снижение прочности кокса, затем следует некоторое ее увеличение.

В соответствии с рабочей гипотезой показано, что в ранней стадии нагревания углей адсорбционные и смачивающие слои жидких добавок изменяют характер деструкции угольного вещества. Это проявляется в изменении прочности кокса в зависимости от порядка вынесения добавок к компонентам смеси, от



времени их выдерживания с добавками. В газе из угля  $\Gamma_2$  при нагревании его в присутствии добавки антраценового масла и пека уменьшается выход связанного кислорода. Добавки масел и смолы коксохимического производства повышают термостабильность пластической массы, увеличивают количество в ней жидкой фазы, уменьшают газопроницаемость; при этом в жидкой фазе и в объеме деформирующихся частиц угля в условиях мягкого пиролиза протекают синтезы высокомолекулярных соединений типа асфальтенов. В условиях увеличенного пластического слоя пиролиз этих веществ задерживается до более высоких температур. Далее подвергаясь разложению, они образуют коксовый остаток, способствующий спеканию деформированных и инертных зерен.

Полукоксованием углей до  $510^\circ$  с добавками антраценового масла и пека до 10% показано следующее:

а) В случае добавки антраценового масла к углю  $\Gamma_2$  наблюдаются увеличение выхода дегтя и газа и уменьшение выхода пирогенетической воды против теоретически возможных. Увеличение выхода полукокса начинается при добавке 7% масла. В газе наблюдается уменьшение кислородных соединений.

б) При добавках к углю  $\Gamma_2$  пека больше 5% замечается увеличение выхода полукокса и газа, выход пирогенетической воды получается ниже теоретически возможного; количество кислородсодержащих компонентов в газе уменьшается.

в) В случае коксового угля добавки антраценового масла вызывают увеличение выхода полукокса и уменьшение выхода дегтя против ожидаемых по расчету.

г) Полукоксованием угля К с добавками пека показано значительное увеличение выхода полукокса, пирогенетической воды и уменьшение выхода дегтя и газа против теоретически ожидаемых; кислородных соединений в газе, полученном из угля с добавками, меньше, чем в газе из угля без добавок.

Анализ низкотемпературных дегтей из углей  $\Gamma_2$  и К, полученных с добавками антраценового масла и пека, показывает, что содержание в них асфальтенов (кислых и нейтральных) во всех случаях получается большее, чем ожидаемое из угля и добавки в отдельности. Значительное их увеличение наблюдается при добавках, больших 5%. Это подтверждает изменение характера деструкции в присутствии органических добавок. Поскольку количество кислородных соединений в газе уменьшается, в смолу переходит больше кислородсодержащих соединений. Уменьшение пирогенетической воды в случае полукоксования угля  $\Gamma_2$  с добавками антраценового масла и пека также указывает на изменение характера и скоростей деструкции угольного вещества.

Коксование в печи ИГИ углей Г<sub>2</sub>, ТС и их смесей с добавками смеси антраценового масла с пековым дистиллятом, высокотемпературной каменноугольной смолы и пека показало, что при оптимальных добавках может быть получен кокс со значительно увеличенной прочностью и при этом выход кокса увеличивается против ожидаемого по расчету из угля и добавки.

## **КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ КАМЕННОУГОЛЬНОГО КОКСА**

**Б. А. О н у с а й т и с**

*(Институт горючих ископаемых АН СССР, Москва)*

Формирование кокса в виде кусков, применяемых в качестве доменного, литейного и другого топлива, представляется как коллоидно-химический процесс, заканчивающийся образованием структуры геля с последующими его изменениями до конечной стадии жесткого ксерогеля. Начальной стадией коксования является возникновение при нагревании сложной коллоидной системы в виде пирозоля, соответствующего пластическому состоянию угля.

Образование геля кокса характеризуется появлением вначале нежесткого скелета, в котором пространство между структурными единицами заполнено жидким веществом, близким по природе к материалу сетчатого остова, но менее сложным по своей структуре.

По мере созревания геля (на стадии так называемого полукокса) между структурными единицами появляется все большее число жестких химических связей, а жидкие вещества, заполнявшие внутрикаркасное пространство, либо улетучиваются, либо, претерпевая деструкцию, вступают в химическое соединение с веществом сетчатого остова, повышая жесткость и плотность всей массы геля. В ходе выделения и улетучивания жидких веществ гель (полукокс) испытывает сжатие и постепенно теряет свою эластичность. В конце концов получается жесткое, пористое тело кокса.

Переход каменных углей в пластическое состояние при нагревании характеризуется изменением их исходного коллоидного состояния. Углям каждой стадии метаморфизма соответствуют как особое коллоидное состояние, обуславливающее ряд его важнейших свойств, так и специфические изменения угля при нагревании.

В ходе коксования этот переход выражается в набухании и

диспергировании углей, входящих в шихту. Для углей средней стадии метаморфизма (например, жирных и коксовых), обладающих нежесткой структурой, диспергирование может протекать по всей массе каждой частицы измельченного угля. Для газовых же углей это явление захватывает только часть такого зерна. В случае более высокометаморфизованных углей (например, типа ПС) оно наблюдается только с наружной поверхности частиц.

По мере хода нагревания набухание и диспергирование облегчаются возрастающим количеством жидкой фазы, появляющейся вначале в результате плавления некоторых микрокомпонентов угля; в ходе термической деструкции угля количество ее постепенно увеличивается.

Свойства образующегося пирозоля (его относительная термическая устойчивость, вязкость и степень однородности) и кинетика образования в нем гелевой структуры кокса имеют важнейшее значение в процессе коксования, так как они в основном определяют структуру формирующегося кокса.

Химические процессы деструкции угля приводят к появлению свободных валентных связей у отдельных структурных единиц. Термическая вибрация всех элементов системы обеспечивает появление химических связей между этими единицами. Усиление вибраций, например, применением ультразвука и др., интенсифицирует процесс образования геля и может дать возможность проводить его при более низких температурах внешнего обогрева.

Улетучивание жидких продуктов из этой новой коллоидной системы, появившихся как путем пиролиза, так и в результате синерезиса, обнажает промежутки между структурными агрегатами сетчатого каркаса, создавая микропористую систему, характерную для структуры стенок ячеек кокса. В ходе удаления этих жидких продуктов из пор проявляется действие капиллярных сил, вызывающее сжатие всего скелета и сопутствующие этому явления — усадку и растрескивание. Чем менее жестка система и чем медленнее происходит сжатие, тем менее подвержена растрескиванию, тем более редкая сеть трещин появляется при таких условиях.

Известные различия в структуре коксов — прямой результат протекания типичных коллоидно-химических процессов и особенностей коллоидной структуры каждого типа угля.

Определена роль ряда факторов, влияющих на ход структурных превращений угля в кокс и на свойства образующегося кокса. Эти факторы мы разделим на три группы:

а) факторы, определяющие переход угля в состояние пирозоля при нагревании (по всей массе угольных частиц или частично, например только с наружной поверхностью);

б) факторы, влияющие на физико-химические процессы в слое частиц коксующей загрузки;

в) факторы, влияющие на процессы в образующемся и затвердевающем геле (в стадии перехода полукокса в кокс).

Интенсифицируя или замедляя действие какого-либо из факторов, можно достигать соответствующего изменения структуры кокса и, следовательно, необходимого изменения его свойств. Научно обоснованное определение условий подготовки угля, состава шихты и теплового режима коксования для получения кокса желаемого качества должно быть построено на учете и использовании всей совокупности установленных факторов.

Обнаружение и исследование закономерности процесса образования структуры кокса открывают большие возможности регулирования хода коксования в желаемом направлении и расширения ассортимента используемых для этого углей.

---

## **БУРЫЕ И НЕСПЕКАЮЩИЕСЯ КАМЕННЫЕ УГЛИ И ИХ ОКУСКОВАНИЕ**

**Е. М. Тайц, Н. Д. Седова**

*(Институт горючих ископаемых АН СССР, Москва)*

Процесс получения кокса из бурых углей, осуществленный в промышленном масштабе, основывается на их предварительном брикетировании при давлении 1500—2000  $\text{кг/см}^2$  с последующим нагревом до 1000°.

Однако кусковое топливо из бурых и молодых неспекающихся каменных углей, как показали наши опыты (а в отношении бурых углей — также опыты, проведенные в Германии), может быть получено при давлении, гораздо меньшем указанного, если совместить прессование угля с его нагревом в определенном температурном интервале.

При давлении около 300  $\text{кг/см}^2$  и выше из тонкоизмельченного угля образуется прочный монолит в случае, если прессование (формование) производится вблизи температуры разложения.

Что касается времени выдержки угля под давлением, то оно находится в обратной зависимости от величины давления прессования. При высоком давлении время выдержки очень мало. При низком давлении важно, чтобы оно действовало не мгновенно, а некоторое время (исчисляемое минутами или долями минуты, опять-таки в зависимости от давления), в течение которого происходит взаимодействие между частицами по поверхностям соприкосновения, что и обуславливает образование монолита. Прочность монолита продолжает увеличиваться при дальнейшем нагреве (после снятия давления).

Взаимодействие между частицами обусловлено теми же явлениями, которые приводят к упрочнению отдельных зерен угля при их нагреве выше температуры разложения. В результате деструкции угольного вещества происходит рост атомных углеродных сеток и изменение их взаимной ориентации при увеличении общего количества химических связей, что приводит,

в частности, к увеличению микротвердости и изменению других прочностных характеристик топлива.

В случае обычного коксования буроугольных брикетов, полученных при высоком давлении, также происходит упрочнение; оно пропорционально отношению усадки брикета в целом к усадке отдельных угольных зерен. Малая величина этого отношения свидетельствует о нарушении контакта между частицами в процессе их усадки. Поэтому столь важно приложение давления в момент начала разложения (и усадки) угольных зерен. Именно из-за сближения частиц и может появиться прочная связь между ними, обусловленная деструкцией угольного вещества.

Вследствие различной химической природы и неодинакового петрографического состава отдельных типов бурых углей прочность образующихся из них монолитов может оказаться различной даже при одинаковой степени сближения их зерен (поэтому выбор оптимального давления находится в зависимости от типа угля). В связи с этим возникает интересная возможность характеризовать отдельные виды бурых углей по их способности образовывать монолит той или иной прочности. Последняя в зависимости от типа угля меняется в широких пределах, поэтому можно считать, что проба на прочность термобрикетов аналогична пробе на спекаемость каменных углей, так что данное испытание может рассматриваться как существенное дополнение к обычным методам исследования бурых углей.

Однако не только бурые, но в еще большей мере и молодые каменные, а также окисленные, совершенно не спекающиеся, угли способны образовать монолитный кокс в описанных выше условиях, причем прочность кокса зависит от степени окисленности угля и может в известной мере ее характеризовать.

Изложенный способ окускования открывает новые возможности в области исследования и использования бурых и неспекающихся каменных углей.

## **ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОКУСКОВАНИЯ ТОНКОИЗМЕЛЬЧЕННЫХ ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**П. И. Канавец, П. Н. Мелентьев, А. Э. Спорнус**  
(Институт горючих ископаемых АН СССР, Москва)

Переработка бедных железных руд в доменных печах возможна только после тщательного их обогащения, требующего весьма тонкого измельчения для раскрытия рудных зерен. При глубоком обогащении железных руд получают тонкодисперсные железорудные концентраты, состоящие на 80—90% из частиц размером до 0,06 мм.

В этой связи большое значение приобретают вопросы разработки рациональных методов окускования тонкоизмельченных концентратов. Наряду с этим не менее важное значение приобретает проблема решительного внедрения в металлургические процессы углей не дефицитных марок (некокующихся).

В ряде зарубежных стран значительное внимание уделяется окомкованию тонкоизмельченных материалов методом окатывания в барабанах или на тарельчатых грануляторах с последующим обжигом окатышей (гранул) на аглолентах, а также в шахтных или трубчатых вращающихся печах. Существенным недостатком этого метода является довольно сложный и малопродуктивный процесс обжига сырых окатышей (гранул) при температурах порядка 1200—1300°.

В институтах Горючих ископаемых и Металлургии АН СССР разработан и испытан новый химико-каталитический метод окускования тонкоизмельченных железорудных концентратов и других шихтовых материалов.

Принципиальная технологическая схема химико-каталитического метода получения гранулированных, офлюсованных руднотопливных гранул состоит в следующем. В процессе используются тонкоизмельченные железорудные концентраты типа курской магнитной аномалии, ЮГОКа, ильменитов и перокситов, коксик, антрацит или не дефицитные марки углей и



известь. Примерный состав шихты: рудные концентраты 70—80%, окись кальция —15—10%, топливо 15—10%.

Исходные сырые материалы поступают на железнодорожные склады, после чего их подвергают предварительной обработке. При этом известняк обжигается во вращающихся печах на известь, которая затем гасится водой в пушонку, а топливо и железорудные концентраты высушиваются во вращающихся сушилках до содержания влаги 2—4%.

Железорудный концентрат, коксик и известь из приемных бункеров через тарельчатые дозеры поступают на смешение в шаровую мельницу. Готовая шихта подается в бункер, откуда транспортируется на дисковый гранулятор. Одновременно в гранулятор из напорных бачков подается 0,01%-ный раствор катализатора.

Полученные на грануляторе гранулы направляют на подсушку. Подсушенные гранулы с целью карбонизации в пересыпной карбонизационной камере обрабатывают холодными дымовыми газами кауперов или продуктами горения, содержащими углекислоту. Время карбонизации 60—120 мин.

Процесс упрочнения гранул идет за счет образования микрокристаллической структуры карбоната кальция. Готовые гранулы, выгруженные из пересыпной шахтной карбонизационной камеры, подаются на склад готовой продукции.

Характеристика гранул, получаемых химико-каталитическим методом

Состав, %	Прочность, кг/см <sup>2</sup>	Истираемость, %	Влагостойкость	Восстановимость в СО	Термостойкость
КМА 70, СаО 15, коксик 15	до 300	3—4	Гранулы находились в воде в течение 6 месяцев, но не потеряли своих механических свойств	В 2—3 раза скорее, чем агломерата	Не разрушаются при однократном нагреве при 900°

Полученные описанным методом руднотопливные офлюсованные гранулы были подвергнуты испытанию в укрупненной лабораторной доменной печи Института металлургии АН СССР и в электропечи ВАМИ в Ленинграде. Испытания дали положительные результаты.

**НОВЫЕ ПРИНЦИПЫ ОБОГАЩЕНИЯ  
ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ  
И КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ  
МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ УГЛЕЙ**

**А. З. Юровский**

*(Институт горючих ископаемых АН СССР, Москва)*

В понятие комплексного использования твердого топлива (в широком смысле этого слова) неизбежно должны входить принципы рациональной утилизации минеральных компонентов угольного вещества, присущих твердым горючим ископаемым.

Более внимательное изучение неорганических компонентов ископаемых углей делает вполне законным сравнение ценности органических и минеральных составляющих частей топлива. При этом в первую очередь заслуживает внимания перспектива утилизации таких минеральных компонентов, как алюминий, сера, титан, молибден и редкие элементы.

Угольное вещество, помимо своего прямого технологического значения, одновременно является арсеналом многочисленных ценнейших материалов, попутная добыча которых обязательно осуществляется промышленностью.

Центральной задачей становится нахождение приемлемых путей разделения и концентрации указанных компонентов. Вследствие этого процесс обогащения горючих ископаемых должен стать обоюдоострым оружием, комплексно решающим задачу улучшения качества энергетического и металлургического топлива, превращая одновременно минеральный балласт в источник сырья для целого ряда важнейших отраслей промышленности.

Разработанная в Институте горючих ископаемых АН СССР теория раскрытия минералов позволяет найти оптимальные условия технологии углеобогащающего процесса как для получения чистых (глубоко деминерализованных) концентратов, так и в отношении максимальной концентрации минеральных компонентов в тех или иных продуктах обогащения.

Обе, на первый взгляд противоположные, задачи имеют

общую основу и общую технологическую направленность. Так, например, режимы обогащения, обеспечивающие снижение содержания серы в концентрате, приводят к значительному повышению концентрации серного колчедана в отходах углеобогащения. При комплексном осуществлении углеобогащения термин «отход», вообще, приобретает условное значение и технология процесса может быть построена таким образом, чтобы хвостовые фракции представляли ценный товарный продукт для производства серной кислоты.

Не менее актуальна проблема использования алюминия, заключенного в минеральной части ископаемых углей.

В условиях нашей страны ископаемые угли являются важным источником получения германия и других редких элементов. В последнее время в результате проведенных в ИГИ исследований уточнено наличие максимальных концентраций ряда элементов в наиболее легких составляющих частях витрена. Установленный факт имеет серьезное генетическое и технологическое значение.

Использование полученных результатов исследования могло быть реализовано лишь при наличии методов разделения угольного вещества, позволяющего отличать отдельные его составные части с точностью до одной сотой и даже до тысячных долей удельного веса. Таким методом особо четкого разделения углей и является центробежный процесс обогащения углей.

Этот принципиально новый метод, разработанный совместными усилиями Академии наук СССР и угольной промышленности (ИГИ АН СССР и институтом «Углеобогащение»), неизвестен за рубежом и является эффективным способом снижения содержания золы и серы в углях, идущих на коксование. В настоящее время центробежный метод уже внедряется в Донецком бассейне в промышленном масштабе.

Модификация указанного процесса позволила значительно расширить научно-техническую область углеобогащения и реализовать сформулированный выше принцип утилизации целого ряда ценных минеральных компонентов угля. В лаборатории и опытно-промышленном масштабе доказана возможность получения концентратов центробежного обогащения со значительно большим содержанием редких элементов (германий, галлий, скандий, титан и др.). Это новое направление имеет крупное научное и прикладное значение, обуславливающее комплексность использования твердых горючих ископаемых.

---

## ГЕРМАНИЙ И НЕКОТОРЫЕ РЕДКИЕ И РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В УГЛЕ

М. А. Менковский, А. Н. Александрова, К. Ю. Волков,  
С. А. Гордон, Л. В. Петровская

*(Московский горный институт им. И. В. Сталина)*

Эка-силиций, существование которого предсказано Д. И. Менделеевым, ныне один из нужнейших для современной техники элементов — германий — относится к рассеянным элементам.

Одним из крупных источников для промышленного получения германия являются каменный и бурый угли, в золах которых его содержание достигает сотых и даже десятых долей процента.

Большое практическое значение имеют также галлий, скандий, иттрий и другие элементы, содержание которых в некоторых углях представляет практический интерес для промышленности.

Однако о формах содержания германия и других рассеянных и редких элементов в углях до настоящего времени нет единого представления, так же как и об условиях их генезиса.

Проведено исследование форм содержания германия в бурых и некоторых каменных углях. В основу исследования положено извлечение растворимых в щелочи гуминовых кислот. Показано, что в бурых углях вместе с гуминовыми кислотами происходит извлечение большей части германия. Степень и скорость извлечения германия согласуются с содержанием в угле органической массы и блестящих разновидностей.

На примере обработки щелочью каменных углей после их окисления перекисью водорода показано, что при отсутствии в угле веществ, растворимых в щелочи, последняя не извлекает германия из угля. В тех каменных углях, в которых после окисления перекисью водорода произошло образование растворимых кислых соединений, так же как и в бурых углях, основная масса германия извлекается щелочью вместе с ними.

Проведенные исследования показали, что в щелочной раствор германий переходит в гуматной форме, а не в виде соединений германия. На основании полученных результатов опре-

делено количество германия в угле, связанное с органической массой угля и отдельно с минеральной его частью.

Проведены опыты фракционного разделения угля в тяжелых органических жидкостях с целью установления связи между содержанием германия и других рассеянных и редких элементов и составом основных минеральных примесей. Показано, что: а) содержание германия и других рассеянных и редких элементов в угле увеличивается по мере уменьшения удельного веса угольного вещества и б) увеличение концентрации германия сопровождается повышением содержания в золах щелочноземельных металлов и снижением содержания кремнекислоты и железа.

Полученные результаты и анализ данных по связи между содержанием германия и отношением  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$  в золе фракций угля и его петрографических разностей позволили высказать предположение об условиях генезиса германия в подмосковных углях.

Накопление германия и других редких элементов в ископаемых углях происходило в основном в торфяной стадии и в стадии гелефикации.

С другой стороны, изучение адсорбционной способности по отношению к кремнию у естественных угольных веществ сравнительно с другими адсорбентами при равной степени их дисперсности показало, что в естественных угольных веществах происходят, помимо явлений адсорбции, обусловливаемой поверхностными свойствами, еще и специфические процессы, свойственные естественным углям. Косвенным ответом на вопрос о причинах концентрации германия именно в углях, а не в сопровождающих и вмещающих уголь силикатных породах является малая активность силикагеля по отношению к германию наряду с высокой активностью углей.

Показано, что наличие германия в углях может быть объяснено также и процессами его адсорбции из подземных вод в уже сформировавшемся угольном пласте.

Изучено распределение германия, галлия, скандия, иттрия в подмосковных и ангренских бурых углях. Показано, что наибольшие концентрации германия и других элементов приурочены к краевым областям угольных залежей, что объясняется высокой адсорбционной активностью углей к наиболее твердым гелефицированным компонентам угольного вещества.

На донецких углях исследован вопрос метаморфизма соединений германия в связи с метаморфизмом угля. Показано, что форма содержания германия в зависимости от метаморфизма угля также претерпевает изменения.

---

# ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ГАЗОГЕНЕРАТОРНОГО ПРОЦЕССА

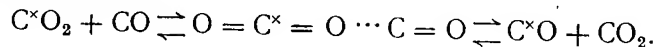
И. Г. Петренко

(Институт горючих ископаемых АН СССР, Москва)

При помощи радиоуглерода-14 изучался механизм реакции восстановления  $\text{CO}_2$  углем. Изучались также реакция гомогенного обмена между  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , реакция гетерогенного обмена между  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и элементарным углеродом и топохимические реакции взаимодействия оксидов углерода с древесным углем при помощи метода радиографии.

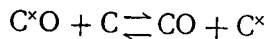
Реакции обмена имеют большое значение для установления механизма основных реакций горения и газификации твердого топлива.

Установлено, что реакция обмена между  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в гомогенных условиях протекает с заметной скоростью только при температурах выше  $800^\circ$ ; механизм ее может быть представлен следующей схемой:

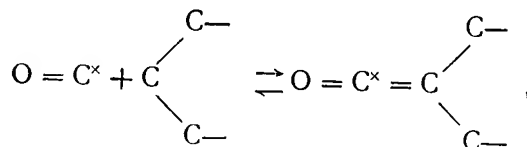


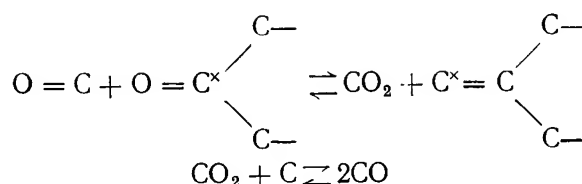
В гетерогенных условиях в присутствии активного угля, согласно литературным данным, реакция обмена происходит при сравнительно низких температурах и с большой скоростью. При этом реакция протекает с образованием на поверхности угля промежуточных комплексов типа кетогрупп.

Гетерогенная реакция обмена между углеродом и его окисью

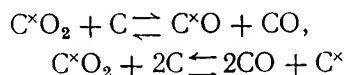


протекает при температурах выше  $1000^\circ$  по схеме:





Гетерогенная реакция обмена между  $\text{CO}_2$  и элементарным углеродом обнаруживается при более низких температурах (от  $700^\circ$  и выше) и при условии протекания основной реакции восстановления  $\text{CO}_2$  по общей схеме:



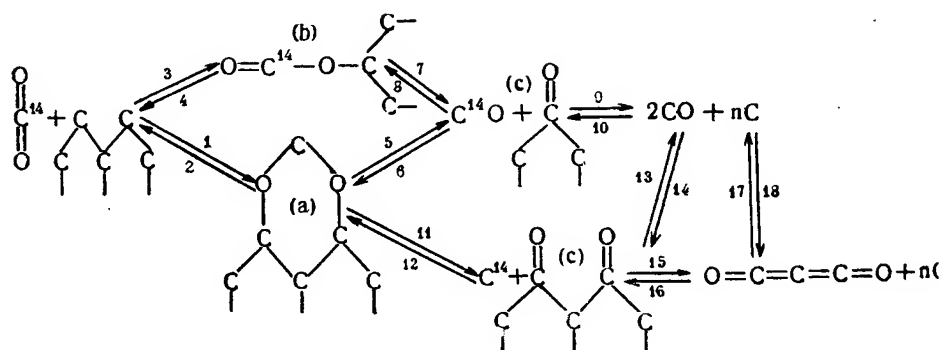
при соотношениях:  $\text{C}^{\times} : \text{CO} = 1 : 4$  или  $1 : 6$ .

Эти реакции взаимосвязаны и при повышении температуры изменяются по экспоненциальному закону, установленному для обычных химических реакций.

Протекание гетерогенных реакций обмена углерода дает возможность экспериментально изучить топохимические реакции взаимодействия  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  с углем при помощи метода радиографии и микрофотометрирования радиограмм. При этом опытным путем можно установить условия протекания реакции, т. е. установить кинетическую и диффузионную области реагирования.

Сравнительная легкость протекания некоторых химических реакций в присутствии твердого топлива объясняется тем, что на поверхности угля имеются свободные химические валентности, обуславливающие образование промежуточных активных комплексов.

Данные, опубликованные в литературе, и результаты наших опытов показывают, что реакция восстановления  $\text{CO}_2$  углем протекает с образованием промежуточных комплексов; при этом появление активных и неактивных молекул  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , а также топохимические реакции обмена углерода находятся во взаимосвязи. Результаты этих работ дают основания считать, что механизм взаимодействия  $\text{CO}_2$  с углем протекает по следующей наиболее вероятной схеме:



Таким образом, изотопный метод исследования показывает, что при взаимодействии окислов углерода с углем при высоких температурах протекают несколько взаимосвязанных параллельных и последовательных реакций с образованием на поверхности угля по меньшей мере трех комплексов: 1) циклического комплекса, при распаде которого образуется CO<sub>2</sub> и CO (обратная реакция и реакция восстановления) или же выделяется углерод с последующим образованием CO (реакция обмена); 2) первичного линейного комплекса, при распаде которого образуются только CO<sub>2</sub> и CO; 3) вторичного линейного комплекса типа кетогруппы, возникающего в результате распада первичных комплексов с образованием CO и C или же образующегося при непосредственном взаимодействии кислорода с углем. При его распаде образуется только CO.

Два последних комплекса при протекании реакции в обратном направлении составляют механизм трех реакций: гетерогенной реакции обмена углерода между CO и CO<sub>2</sub>, торможения окисью углерода реакции восстановления CO<sub>2</sub> и окисления (горения) CO в присутствии твердого топлива. Возможно также, что эти активные комплексы служат причиной сравнительно легкого окисления H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и конверсии CH<sub>4</sub>, CO и других газов. Имеются основания считать, что свободные валентности на поверхности угля обуславливают образование не только кислородных комплексов, но также и гидроксильных, водородных и других активных промежуточных соединений.



## **ОБ ОСНОВНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПРОЦЕССА ПОДЗЕМНОЙ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЕЙ**

**Н. В. Лавров**

*(Институт горючих ископаемых АН СССР, Москва)*

Подземная газификация представляет собой одну из разновидностей газификации — сложного физико-химического процесса. Необходимо указать, что горение и газификацию твердого топлива следует рассматривать как единый неразрывный процесс с точки зрения общности химических реакций. Проблема горения твердого топлива есть в основном проблема горения углерода. Химические реакции, протекающие при горении и газификации твердого топлива, принято разделять на окислительные и восстановительные.

Совместное протекание этих реакций, являющихся по характеру прямо противоположными, вскрывают сущность процесса горения и газификации твердого топлива в динамике и представляет его движущую силу. В начале кислородной зоны главная роль принадлежит окислительным процессам (высокая концентрация кислорода). Последние вызывают течение восстановительных процессов, так как они дают для них необходимые исходные продукты реакций и тепло.

В последней стадии процесса горения, когда концентрация кислорода становится незначительной, а концентрация продуктов сгорания — большой и реагирующие вещества нагреты до высоких температур, основную роль в горении и газификации играют восстановительные процессы.

Сложный процесс горения углерода складывается из следующих стадий: диффузии кислорода к углеродной поверхности → физической адсорбции кислорода углеродной поверхностью → химической адсорбции кислорода углеродной поверхностью (образование промежуточного углеродо-кислородного комплекса) → разложения комплекса → десорбции продуктов реакции → диффузии продуктов реакции в газовый объем.

Особенности горно-геологических условий залегания угольных пластов и физико-химические свойства горючих ископае-

мых при подземной газификации углей вызывают канальный ход процесса, который невозможно предотвратить внешним механическим вмешательством.

По своему характеру процесс реагирования в канале следует отнести к полуобращенному процессу газификации. Наиболее близко к подземной газификации приближается поперечно-точный процесс в некоторых транспортных газогенераторах.

В отличие от газификации слоя топлива в наземных газогенераторах при подземной газификации углей появляется ряд новых принципиальных особенностей:

1) Отсутствует движение топлива; выгорание угольного пласта происходит в результате перемещения очага горения, вместе с которым пространственно перемещаются зоны подземного газогенератора.

2) Отсутствуют газонепроницаемые стенки. Реакционный канал непосредственно граничит с запасами угля, подлежащими газификации; вследствие этого уголь может подвергаться различного вида термической обработке на определенную глубину.

3) В подземный газогенератор могут проникать грунтовые воды.

4) Реакционный канал соприкасается с минеральными породами (кровли и пачки пласта, пропластки породы, зола и шлаки).

5) Расстояния между скважинами по углю во много раз превышают необходимую длину реакционных зон.

При полуобращенном процессе в подземном газогенераторе поступление водяных паров и летучих веществ происходит во все реакционные зоны. По длине реакционного канала размещаются три основные зоны: зона окислительных реакций, зона восстановительных реакций и зона конверсии.

Перпендикулярно к движению газового потока располагается зона подготовки топлива. Особенностью динамики газообразования в подземном газогенераторе является развитие объемных реакций горения и гетерогенных каталитических реакций конверсии окиси углерода и летучих веществ (в основном метана) водяными парами.

---

## **КЛАССИФИКАЦИЯ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ ПО СКЛОННОСТИ К ОКИСЛЕНИЮ И САМОВОЗГОРАНИЮ**

**В. Ф. Орешко**

*(Московский технологический институт пищевой промышленности)*

На Всесоюзном совещании по химии и генезису твердых топлив в январе 1951 г. автором были развиты представления о коллоидно-химической структуре ископаемых углей и показано ее влияние на склонность углей к окислению и самовозгоранию.

В развитие этих представлений, в результате исследования большого количества донецких и кузнецких углей автору удалось получить данные, объективно характеризующие склонность углей к окислению и самовозгоранию.

Анализ мицеллярной структуры ископаемых углей приводит к заключению, что окисление угля кислородом воздуха происходит путем взаимодействия его с реакционно-способными группами лиофильной неупорядоченной части угля и обуглероженной частью — псевдокристаллитами угольных мицелл с образованием низкотемпературных и высокотемпературных комплексов. Образование обоих видов комплексов доказано автором экспериментально. Интенсивность образования каждого вида комплексов зависит, во-первых, от соотношения лиофильной и обуглероженной частей мицелл и, во-вторых, от их природы — количества реакционных групп в лиофильной части мицелл (низкотемпературные комплексы) и степени упорядоченности гексагональных сеток в псевдокристаллитах мицелл (высокотемпературные комплексы).

О составе и количестве лиофильной части мицелл судят по выходу и составу продуктов низкотемпературного термического разложения, а о степени упорядоченности гексагональных сеток в псевдокристаллитах — по термической устойчивости высокотемпературных комплексов, температура разрушения которых тождественна температуре возгорания данного угля.

Классификация углей по склонности к окислению осуществляется по количеству и составу продуктов низкотемпературного разложения угля, определяемых по методу, предложенно-

му и описанному автором. При этом все угли в треугольнике Гиббса: смола — полукокс — вода + газ, располагаются в виде полосы, в пределах которой состав продуктов термического разложения каждого угля представлен точкой на плоскости. Для практических целей все угли могут быть разделены на четыре класса, в зависимости от их положения на диаграмме, определяющем состав лиофильной части мицелл, а следовательно, степень их склонности к окислению.

Склонность угля к самовозгоранию зависит от его способности к окислению, определяющей также склонность угля к самонагреванию, и от термической устойчивости высокотемпературных комплексов, т. е. от величины температуры возгорания, характеризующей возгорание угля и переход в стадию горения.

При нормальном развитии процессов метаморфизма идентичности углеобразователей и т. п. процесс обуглероживания угля должен приводить к закономерному изменению соотношения лиофильной части мицелл и псевдокристаллитов и закономерному изменению их свойств. В этом случае классы углей по склонности к окислению должны быть тождественны классам по склонности к самовозгоранию. Всякого рода отклонения от условий процесса обуглероживания угля, колебания в составе углеобразователей, условий среды и т. д. могут изменить характер, интенсивность и даже направление важнейших процессов, протекающих при обуглероживании угля, нарушая закономерные соотношения состава и свойств лиофильной и обуглероженной частей угольных мицелл, характерные для данного месторождения. В результате угли могут иметь более низкую или более высокую температуру возгорания, не соответствующую количеству и составу их лиофильной части. В первом случае угли обнаружат большую склонность к самовозгоранию, во втором случае — меньшую. Построив нормальное, наиболее вероятное, распределение температур возгорания в пределах диаграммы, характеризующей состав лиофильной части угля, определяющего склонность его к окислению, можно классифицировать угли по склонности и самовозгоранию.

Исследование донецких углей показывает, что у 66 % исследованных углей классы по склонности к окислению и самовозгоранию совпадают; 34 % донецких углей по склонности к окислению и самовозгоранию должны быть отнесены к разным классам. Результаты классификации углей по склонности к окислению и самовозгоранию были сопоставлены с опытными данными, полученными МакНИИ, и показали весьма хорошее согласие, а в ряде случаев позволили объяснить аномальное поведение углей, обнаруживающих повышенную склонность к самонагреванию, но не самовозгорающихся.

**О ПРОЦЕССЕ ГАЗООБРАЗОВАНИЯ  
ПРИ ГАЗИФИКАЦИИ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ  
ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

**В. С. Альтшулер, Г. А. Шафир**

*(Институт горючих ископаемых АН СССР, Москва)*

Несмотря на промышленное осуществление газификации под давлением, основы этого процесса изучены недостаточно. В связи с этим в ИГИ АН СССР проводятся экспериментальные и теоретические исследования процесса газообразования под давлением до 100 атм.

Нами приводятся некоторые результаты этих исследований, посвященные изучению механизма газообразования при получении городского и технологического газов.

Газ, полученный при газификации топлив под высоким давлением, характеризуется повышенным содержанием газообразных углеводородов, преимущественно метана.

Распространенное в настоящее время объяснение этого факта сводится к тому, что источником этих углеводородов являются реакции синтеза, протекание которых с ростом давления ускоряется. Термодинамически это вполне обоснованно, что подтверждается результатами специальных термодинамических исследований, в том числе и наших, выполненных для давлений до 300 атм и разных составов дутья (паровое, парокислородное, паровоздушное, водородное). Однако наши экспериментальные исследования показали неполноту и недостаточность приведенного объяснения.

С изменением давления меняется роль процесса термического разложения при газификации натуральных топлив, что обусловлено изменением трех основных факторов: собственно давления, времени пребывания продуктов в аппарате и состава газовой среды. Совместное действие указанных факторов приводит к тому, что при газификации под давлением наблюдаются рост выхода и теплотворности газа, увеличение легких фракций в смоле при практическом постоянстве ее выхода и некоторое уменьшение выхода полукокса. С ростом давления увеличивает-

ся доля потенциального тепла, переходящего в газ в зоне полукоксования.

Экспериментально были изучены также реакции синтеза метана, возможные в условиях газификации под высоким давлением. Был установлен факт значительного образования метана путем прямого гидрирования углерода при высоких температурах и давлениях, открывающий новые возможности использования высоких давлений в газогенераторной технике.

Проведено экспериментальное исследование влияния давления на процесс газообразования в кислородной зоне, показавшее неизменность здесь механизма процесса и рост количества потребляемого кислорода с увеличением давления.

Исследования по получению под давлением газа, пригодного для химических синтезов, мы проводили в направлении выявления условий минимального образования метана при заданном соотношении окиси углерода и водорода.

Опытами показана возможность получения под давлением газа с необходимым соотношением в нем активных компонентов. Для каждого необходимого давления и заданного соотношения активных компонентов требуется свой оптимальный состав дутья.

Радикальным методом воздействия на образование метана в условиях газификации топлив под давлением является изменение состава газовой смеси, поступающей в зону восстановительных реакций.

Исследование условий, способствующих протеканию реакции конверсии метана, уже образовавшегося при газификации твердых топлив под высоким давлением, показало малую эффективность использования этой реакции в присутствии угля для снижения содержания метана в газе.

Изучения протекания реакции  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  в присутствии нейтральной насадки показало возможность достижения практически полной конверсии метана под высоким давлением при температурах порядка  $1100^\circ$ , причем концентрация метана в исходном газе не влияет на скорость процесса.

Регулирование содержания метана в газе, получаемом при газификации топлив под давлением, целесообразно осуществлять в отдельном аппарате с нейтральной насадкой, что хорошо увязывается с основным технологическим процессом и позволяет повысить эффективность всего производства газа.

## К ВОПРОСУ О СПЕКАЕМОСТИ УГЛЕЙ

Д. Д. Русчев

(Химико-технологический институт, София, Болгария)

В направлении установления сущности спекания и образования кокса работали многие исследователи. При этом научные представления о самых важных процессах при спекании углей неоднократно изменялись, и в настоящее время еще нет единого мнения.

Коксование смесей из тощих слабо спекающихся углей в аппарате Сапожникова позволило нам получить данные о характере спекаемости углей. Опыты были проведены с углями Балканского бассейна рудника «Дивина», которые находятся на границе между ПС и Т углей и имеют следующие показатели: влага —  $W^a = 1,13\%$ ; зола —  $A^a = 7,43\%$ ; летучие вещества  $V^a = 15,14\%$ ; сера —  $S^a_{o.c} = 1,90\%$ ; пластометрические параметры —  $X = 19$ ,  $Y = 4$ .

Пластометрическая кривая исходных углей плавно снижается, остаток после коксования представляет слабо слипшийся порошок. Качественные показатели используемых видов дегтя даны в таблице.

Физико-химические показатели	Вид дегтя	
	коксовый газ каменных углей	газогенераторный из бурых углей
Удельный вес при 20° . . . . .	1,16	1,02
Вязкость по Энглеру, 50° . . . . .	13,8	14,9
Температура застывания, °C . . . . .	—4	+25
Кокс по Конрадсону, % . . . . .	8,4	3,1
Зола, % . . . . .	0,16	0,11
Температура вспышки по Маркусону, °C	106	120

Бумажные хроматограммы этих видов дегтя показывают, что коксовый деготь состоит из силикагелевых смол, асфальтеновых и карбонидовых веществ, а генераторный деготь — преимущественно из петроленовых и керогеновых веществ.

Было проведено коксование исходных углей с добавлением 15% коксового дегтя и газогенераторного дегтя из бурых углей. При добавлении 15% коксового дегтя получается большое увеличение пластического слоя ( $y = 23$ ), а пластометрическая кривая совершенно изменяется, круто поднимаясь большими зигзагами. Коксовый остаток хорошо сплавлен, трещиноватый, имеет высокую бахромку, светло-серый цвет, блестящий. В этом случае наблюдается хорошее растворение и диспергирование угля в близком по характеру и происхождению коксовом дегте, в составе которого находится смесь силикагелевых смол, асфальтенов, керогенов и карбонидов.

При добавлении 15% газогенераторного дегтя пластический слой еле улавливается ( $y \sim 2$ ), а пластометрическая кривая непрерывно и равномерно падает. Остаток после коксования, хорошо сплавленный, малотрещиноватый, с высокой частично выделяющейся бахромой, имеет серый цвет, полублестящий. Отсутствие ярко выраженного пластометрического слоя при добавлении газогенераторного дегтя указывает, что уголь плохо растворяется и диспергируется в различном по происхождению буроугольном газогенераторном дегте, который составлен в основном из петроленов и керогенов.

В первом случае — при добавлении коксового дегтя — образование кокса происходит после растворения угля и перехода в пластическое состояние. Во втором случае не имеют места растворение угля и переход его в пластическое состояние, а коксообразование происходит в основном благодаря цементационному действию газогенераторного дегтя, из которого получается смоляной кокс, склеивающий коксовые частицы. Таким образом, можно считать доказанным, что при образовании кокса имеет место как растворение и диспергирование угля, так и цементирование коксовых частиц.

---



**О КАТАЛИТИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ  
РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПИРОЛИЗЕ  
СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ  
(КАМЕННЫХ УГЛЕЙ)**

**А. С. Брук, З. А. Волкова, Г. П. Гейд,  
Р. Е. Лейбович**

*(Днепропетровский металлургический институт им. И. В. Сталина)*

При проведении комплекса работ по выяснению действия различных веществ, добавляемых к углю для процесса пиролиза (коксования), нами была спроектирована и сооружена специальная укрупненная лабораторная установка, позволяющая осуществлять процесс пиролиза до 5 кг угля с автоматическим регулированием температурного режима и полным улавливанием и исследованием летучих продуктов.

В первой серии опытов был принят химически активный каменный уголь марки Г, получаемый на Добропольской ЦОФ в Донбассе. Характеристика угля (в %): выход летучих веществ на горючую массу 35, содержание золы 61,8, серы общей на сухую массу 1,27, кислорода на горючую массу 6,7 и азота 1,93. Этот уголь частично спекается: толщина пластического слоя 11 мм и пластометрическая усадка 34 мм. Газовый уголь принят для исследований потому, что его применение имеет в настоящее время наибольшее промышленное значение.

Показатель	Чистый уголь марки Г	Величина добавки $\text{KMnO}_4$ к углю, %		
		0,002	0,02	0,2
Выход сырого бензола, % . . . .	1,56	1,53	1,36	0,12
Выход каменноугольной смолы, %	6,73	6,60	6,30	6,20
Выход пирогенетической влаги, %	5,33	5,33	5,39	5,67
Выход коксового газа, л/кг . . .	315	311	296	281

В качестве одного из веществ, добавленных к углю, был активный окислитель — перманганат калия. Незначительная по количеству добавка перманганата калия дала следующие изменения выхода основных продуктов пиролиза:

Под влиянием добавки перманганата калия изменились качественный состав газовой фазы и спекаемость угля. При определении спекаемости угля по методу ИГИ АН СССР исходный уголь показал 14,7 единицы, при добавке 0,005%  $\text{KMnO}_4$  достиг 16 единиц, а при дальнейшем увеличении добавки этот показатель резко падал и приводил в конечном счете к почти полной потере спекаемости.

Добавка к углю фракции антраценового масла, кипящей в пределах 350—380°, дала следующие результаты:

Показатель	Чистый уголь марки Г	Величина добавки фракции антраценового масла, %	
		2,5	5,0
Выход кокса, % . . . . .	71,0	71,9	72,0
Выход смолы, % . . . . .	6,73	9,3	9,6
Выход сырого бензола, % . . . .	1,56	1,57	1,58
Выход коксового газа, л/кг . . .	315	276	246

Значительно увеличилось содержание водорода в газе (с 55 до 63%) и снизилось содержание метана (с 29 до 20%).

Исследования показали, что добавка к фракции антраценового масла весьма небольших количеств  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ , соды и других веществ по-разному изменяет показатели спекаемости и выход основных продуктов пиролиза.

Изменение спекаемости угля при различных добавках зависит также от природы угля: в большей мере спекаемость увеличивается у жирных и коксовых углей (на 15—19 единиц) и незначительно — у газовых (примерно на 2—3 единицы). Здесь явно оказывает влияние деполимеризующее действие фракции антраценового масла во время нахождения угля в пластическом состоянии.

Добавка металлического железа к углю в пределах 10% практически не снижает спекаемости; добавка даже небольших количеств (1—3%)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  снижает спекаемость на 4 единицы, а  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — даже на 6 единиц т. е. почти вдвое против исходного. При добавке к углю 5% металлического свежевостановленного железа при пиролизе газовыделение увеличилось на 6%, выход сырого бензола — на 42, выход кокса — на 7, а выход

смолы снизился на 4,7%. При добавке  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  газовыделение увеличилось на 9%, выход смолы — на 15, сырого бензола — на 12 и кокса — на 7%. При добавке  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  газовыделение увеличилось на 1,8%, выход смолы — на 14, сырого бензола — на 16 и кокса — на 9%.

Полученные данные свидетельствуют о влиянии добавок на выход продуктов пиролиза и свойства этих продуктов. Степень влияния зависит от полноты контакта добавляемых веществ с частицами угля, подвергающимися пиролизу, а также от направления газовых потоков в насыпной массе угля.

Указанные исследования говорят также о том, что, кроме температурного фактора и фактора состава и природы углей, на процесс пиролиза можно влиять с помощью различных веществ, каталитическое действие которых вполне очевидно.

---

## **ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ КАК МЕТОД ПОЗНАНИЯ ИХ СТРУКТУРЫ И КЛАССИФИКАЦИИ**

**Т. А. Кухаренко**

*(Институт горючих ископаемых АН СССР, Москва)*

В проведенном исследовании основное внимание было обращено на гуминовые кислоты как первые продукты окисления каменных углей, растворимые в щелочных растворителях. Найдено, что скорость образования, а следовательно, и максимальный выход гуминовых кислот при окислении определяются стадией метаморфизма угля, от которой зависит структура угля (условно — его промышленная марка). Оба показателя являются наибольшими у наименее метаморфизованного каменного угля и понижаются в ряду метаморфизма. Одновременно с образованием гуминовых кислот у высокометаморфизованных углей отмечено образование в значительных количествах водорастворимых и газообразных продуктов, свидетельствующих о значительном распаде их органического вещества. Петрографический состав оказывает большое влияние на выход гуминовых кислот и скорость их образования, поэтому исследования проводились на витреных углях.

Свойства образовавшихся при окислении гуминовых кислот также определяются структурой угля (его маркой). Например, оптическая плотность щелочных растворов, рассматриваемая как показатель степени конденсированности ароматических ядер, оказывается более низкой у наименее метаморфизованного угля и далее повышается при переходе к более метаморфизованным образцам. Порог коагуляции гуминовых кислот в этих же растворах, рассматриваемый как показатель дисперсности, имеет обратную зависимость и уменьшается при переходе к более метаморфизованным образцам.

Предварительное очень слабое окисление углей резко увеличивает скорость образования и выход гуминовых кислот при окислении углей перекисью водорода, но свойства гуминовых кислот остаются характерными для углей каждой марки.

Различие в структуре каменных углей проявляется при слабой их гидрогенизации, когда низкометаморфизованные угли образуют при низких температурах значительное количество водозэкстрагируемых веществ без газообразования; для этого же у высокометаморфизованных углей требуется более высокая температура и наблюдается значительное газообразование.

То же наблюдается при гидролизе каменных углей в мягких условиях: количество образовавшихся гуминовых кислот — наиболее высокое у низкометаморфизованных углей и понижается в ряду метаморфизма, при этом их свойства остаются характерными для угля.

Эти различия в свойствах низко- и высокометаморфизованных углей находят объяснение в изучении роли кислорода в строении их молекулы. В состав низкометаморфизованных углей входят гидролизуемые связи. В процессе углеобразования происходит не только закономерное увеличение конденсированности ароматических ядер и их относительного количества, но и уменьшение содержания гидролизуемых связей.

Природа гидролизуемых связей различна: часть связей является кислородными, связывающими основные структурные звенья макромолекулы углей; другая часть может быть объяснена с точки зрения теории окислительно-гидролитического расщепления органических соединений, развиваемой М. М. Шемякиным и Л. А. Щукиной. Авторы признают возможность гидролиза углеродных связей ароматического ядра, если при атомах углерода имеются кислородсодержащие группы, влияющие на поляризацию связей между ними и последующий их разрыв. При окислении и гидролизе низкометаморфизованных углей происходит главным образом разрыв мостичных кислородных связей. В случае высокометаморфизованных углей необходимо предварительное присоединение кислорода с образованием групп, ослабляющих связь углеродных атомов в ядре, вследствие чего происходит распад самого ядра, сопровождающийся выделением газообразных и водорастворимых продуктов.

Подтверждением развиваемого механизма окисления углей, различного для низко- и высокометаморфизованных углей, является изменение свойств углей при выветривании, характеризующимся тремя главными стадиями окислительного распада: 1) внедрением кислорода в виде гидролизуемых связей, 2) распадом органического вещества по этим связям с образованием гуминовых кислот, и 3) последующим распадом конденсированного ядра образовавшихся гуминовых кислот.

Выход и состав гуминовых кислот могут быть положены в основу научной классификации углей. Большое значение приобретает классификация на этой основе в тех случаях, когда

другими методами она затруднительна. Для этой цели в бурых и выветрившихся каменных углях необходимо анализировать выделяемые из них гуминовые кислоты, в неокисленных и слабоокисленных каменных, а также переходных бурых — выделенные мягким окислением перекисью водорода. Так, по выходу, оптической плотности и порогу коагуляции щелочных растворов гуминовых кислот можно отличить бурые угли от выветрившихся каменных, переходные бурые — от низкометаморфизованных и слабо окисленных метаморфизованных каменных. По остатку от экстракции бензолом и щелочью сильно окисленной пробы каменных углей, отобранной на поверхности, можно определить марку угля.

---

## **О ПРОТИВОРЕЧИЯХ В ТОЛКОВАНИИ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ БУРЫХ И КАМЕННЫХ УГЛЕЙ**

**Д. Т. Забрамный**

*(Химический институт УэССР, Ташкент)*

Закономерное уменьшение содержания кислорода, водорода и выхода летучих веществ и возрастание содержания углерода при переходе от торфа к бурым углям, а затем к каменным углям и антрацитам позволили поставить их в один ряд и считать его единым генетическим рядом гумусовых углей. Другие свойства, в частности спекаемость и удельный вес, меняются по кривой с максимумом или минимумом в области газовых и жирных углей.

Общепринято считать, что переход углей от одной стадии углефикации к другой совершался под влиянием температуры и давления или, как говорят геологи, под влиянием диагенеза и метаморфизма.

Структурные изменения при метаморфизме заключаются в отщеплении термически менее устойчивых атомных групп из боковых цепей. При этом одновременно возрастает степень ароматической конденсации и происходит упорядочение взаимного расположения плоских сеток, которое приводит к жесткой структуре, обладающей худшей спекаемостью. В соответствии с этим вряд ли можно говорить, что работы по ультратонкой структуре углей подтверждают возможность изменения спекаемости углей в генетическом ряду по кривой, тем более, что угли являются полимерами, а спекаемость полимеров под влиянием высоких температур и давлений может только ухудшаться.

По нашим представлениям противоречия во взглядах объясняются недооценкой влияния окислительных процессов, которые влияли на характер превращения углей не меньше, чем метаморфизм.

Искусственная углефикация при 325° в течение 150 часов показала (см. табл. 1), что торф перешел в стадию газовых углей (если о степени углефикации судить по выходу летучих веществ), а угли марок Д и ПЖ — в стадию коксовых. Полу-

ченные продукты из торфа и угля марки Д давали порошкообразный коксовый остаток, а спекаемость угля ПЖ снизилась за 96 часов с 20 до 12,3 единицы (по методу ИГИ).

Таблица 1  
Углефикация в анаэробных условиях (в %)

Продукты	Торф			Уголь марки Д			Уголь марки ПЖ		
	УГ	СГ	НГ	УГ	СГ	НГ	УГ	СГ	НГ
Исходный	60,0	58,0	5,2	40,9	78,6	5,0	30,4	86,8	5,3
Углефицированный	34,8	75,7	5,1	24,3	79,4	4,6	26,9	86,6	5,0

Гидрогенизация угля марки Д при 320° в присутствии катализатора  $\text{MoS}_3$  позволила через 4 часа получить продукт, который при тигельном коксовании давал сплавленный, спекшийся, вспученный остаток.

При искусственной углефикации его в аэробных условиях в течение 9 часов при 325° и в анаэробных условиях в течение 7 часов при 360° получились продукты, которые по всем показателям были идентичны в первом случае углям степени углефикации ПЖ и во втором случае углям К (см. табл. 2).

Таблица 2  
Углефикация гидрированного угля

Уголь	Температура углефикации	УГ	Характер коксового королька	СГ	НГ	Степень углефикации
Исходный . . . .	—	42,6	Слипшийся	77,8	5,0	Д
Гидрированный . .	—	53,1	Сплавленный, спекшийся, вспученный	81,7	6,2	—
Углефицированный	325°	36,1	Сплавленный, спекшийся	83,6	5,6	ПЖ
"	360°	26,0	Спекшийся, серебристый	85,5	5,3	К

Разделением микрокомпонентов группы витрена углей различных марок в тяжелых жидкостях по удельному весу получают продукты различной степени поликонденсации, как



и при разделении любых полимеров. Эти фракции позволяют судить о характере их превращений в процессе углефикации. Более тяжелые фракции длиннопламенных углей дают меньший выход летучих веществ и обладают худшей спекаемостью. Следовательно, и в природных условиях, когда под влиянием метаморфизма повышалась степень поликонденсации, спекаемость углей марки Д ухудшалась, а не улучшалась, как это принято считать.

Назрела необходимость организовать широкий обмен мнениями для приведения представлений об углеобразовательном процессе в соответствие с накопившимся богатым фактическим материалом, а также упорядочить существующую терминологию, которая должна основываться не только на геологических, но и на химических представлениях. Существующая терминология создает большие трудности при изучении генезиса углей.

---

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О СТРУКТУРЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

С. Р. Сергиенко, Е. В. Лебедев, А. А. Михновская

(Институт нефти АН СССР, Москва)

Проведены исследования высокомолекулярных углеводородов нефти, не подвергавшихся воздействию высоких температур.

Показано, что заметные химические изменения высокомолекулярной углеводородной части нефти при длительном нагревании обнаруживаются при температуре 300° и выше. Поэтому отгонку легких и средних частей нефти (выкипающих до 325—350°) производили при температуре 215—250°. Разделение и дифференциацию высокомолекулярной части нефти осуществляли с помощью таких методов, как хроматография, молекулярная перегонка, комплексообразование с карбамидом, действие селективных растворителей. Углеводороды, выделенные из тяжелой части нефтей различных месторождений Советского Союза (молекулярный вес выше 300 и температура кипения 325—650°), подвергали детальному исследованию с использованием большого комплекса химических и физических методов, включая:

- 1) окисление перманганатом калия — для доказательства количества и положения заместителей в бензольном кольце;
- 2) избирательную каталитическую дегидрогенизацию в присутствии платины на угле — для доказательства наличия гексаметиленовых колец;
- 3) инфракрасную и ультрафиолетовую спектроскопию — для характеристики основных структурных звеньев молекулы;
- 4) комплексообразование с карбамидом — для доказательства присутствия длинных неразветвленных парафиновых цепей в высокомолекулярных углеводородах нефти.

Наиболее детально была исследована девонская нефть ромашкинского месторождения. Полученные в нашем исследовании новые экспериментальные данные позволяют сделать сле-

дующие выводы о строении высокомолекулярных углеводородов нефти.

За исключением небольших количеств парафиновых углеводородов все молекулы высокомолекулярных углеводородов нефти имеют смешанное или гибридное строение, т. е. содержат в своем составе парафиновые, циклопарафиновые и ароматические структурные звенья.

Среди ароматических структурных звеньев в молекулах высокомолекулярных углеводородов исследованных нефтей преобладают нафталиновые и бензольные ядра; полициклические конденсированные ароматические структуры в исследованных сырых нефтях присутствовали лишь в незначительных количествах или же совсем не были выделены.

Соотношение различных групп высокомолекулярных углеводородов и их структурно-групповая характеристика приведены в таблице.

Группа углеводородов	Доля среди высокомолекулярных углеводородов, %	Количество колец:		Доля С-атомов, %		
		всего	ароматических	парафиновых	циклопарафиновых	ароматических
Парафиновые и циклопарафиновые . . . . .	38—50	0,3—2,5	0	56—92	8—44	0
Гомологи бензола (МЦА)*	14—25	2—3	0,8—1,5	50—64	16—30	16—24
Гомологи нафталина (КБЦА)** . . . . .	20—40	3,5—4	2—4	25—35	8—28	40—59

\* МЦА — моноциклическая ароматика.

\*\* КБЦА — конденсированная бициклическая ароматика.

Среди высокомолекулярных гомологов бензола преобладают трехзамещенные; ди- и монозамещенные присутствуют в небольших количествах. Заместители в бензольном кольце трехзамещенных гомологов бензола находятся главным образом в положениях 1, 3, 5, и 1, 2, 4.

Метод избирательной каталитической дегидрогенизации позволил установить, что соотношение пяти- и шестичленных колец колеблется приблизительно в пределах 2:3 — 1:1.

Показано, что при длительном нагревании высокомолекулярных ароматических углеводородов нефти при 300—350° образуется значительное количество полициклических конденсированных ароматических структур.

Сернистые соединения концентрируются вместе с ароматическими углеводородами с конденсированными ядрами, что указывает на структурную близость их с этой группой углеводородов.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что существует тесная генетическая связь между высокомолекулярными ароматическими углеводородами и гетероорганическими соединениями (сераорганические соединения, смолы, асфальтены) высокомолекулярной части нефти.

---

## **НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА АЛКИЛ- И АРИЛФЕНОЛЬНЫХ ПРИСАДОК К МИНЕРАЛЬНЫМ МАСЛАМ И МОТОРНЫМ ТОПЛИВАМ**

**В. И. Исагулянц, В. Н. Тишкова**

*(Московский нефтяной институт им. И. М. Губкина)*

Применение присадок к смазочным маслам имеет своей целью улучшение таких свойств масел, как, например, термоокислительная стабильность, лакообразование, диспергирующие (моющие), антикоррозионные, депрессантные свойства и др. В зависимости от того, улучшает присадка одно или несколько свойств масла, различают одно- и многофункциональные присадки. Для улучшения свойств смазочных масел наибольшее значение имеют многофункциональные присадки.

Систематические исследования в области синтеза и изучения свойств замещенных фенолов показали возможность использования их в качестве исходных веществ для синтеза присадок и установления связи между строением последних и их свойствами. Это направление является одним из наиболее важных.

Замещенные фенолы, как таковые, обладают малой эффективностью в смысле улучшения свойств масел. Полученные на основе замещенных фенолов сераорганические и фосфорорганические соединения представляют собой эффективные присадки.

В настоящей работе впервые был систематически исследован синтез сера- и фосфорорганических соединений на основе замещенных фенолов. Кроме разработки методов получения замещенных фенолов на базе нефтяного сырья, синтезировано большое количество сульфидов, дисульфидов и полисульфидов замещенных фенолов и на их основе — диэфиров дитиофосфорной кислоты. Соли их представляют собой соединения, хорошо растворимые в минеральных маслах и при добавлении к маслам придающие им высокую термоокислительную стабильность, диспергирующие (моющие), депрессантные, антикоррозионные свойства; они предотвращают также лакообразование.

В результате обобщения данных большого экспериментального материала выявилась возможность синтеза присадок с заданными свойствами и заложены научные основы синтеза присадок к маслам. Механизм действия многофункциональных присадок очень сложен. В настоящее время выявлено лишь влияние отдельных функциональных групп на отдельные свойства масел. Однако не подлежит сомнению, что многофункциональные присадки оказывают комплексное влияние на изменение эксплуатационных свойств масел.

Для обеспечения удовлетворительной работы форсированных, с напряженным режимом работы двигателей наибольшее значение имеет диспергирующее свойство присадок при одновременной достаточной термоокислительной стабильности.

Добавление присадок к моторным топливам и энергетическим маслам имеет своей целью предотвратить автоокисление. Применяющиеся в настоящее время присадки (ингибиторы) — параоксидифениламин, древесная смола — являются либо малоэффективными, либо малодоступными.

Одним из направлений систематического изучения свойств замещенных фенолов явилось изучение свойств экранированных фенолов. Установлено, что экранированные фенолы в зависимости от радикалов, замещающих водороды в положениях 2,6 по отношению к фенольному гидроксилу, являются эффективными антиокислительными присадками для временного предотвращения (химической стабилизации) автоокисления крекинг-бензинов, этилированных бензинов, крекинг-керосинов и, в особенности, энергетических масел.

Энергетические масла для строящихся гидроэлектростанций производят из сернистых нефтей. Вследствие наличия в них серы они обладают большой склонностью к автоокислению. Установлено, что при добавке в такие масла 0,2% экранированного фенола (типа 2,6-дитретично-бутил-4-метилфенола) автоокисление предотвращается.

Поскольку замещенные фенолы являются исходными продуктами для синтеза присадок, рентабельное производство их имеет решающее значение в проблеме производства присадок. Предложен новый общий метод получения замещенных фенолов, который позволяет создать непрерывный процесс при количественном превращении фенола и олефинов в присутствии катионообменных смол.

Результаты проведенных исследований использованы в промышленности.

# **ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ПЕНТАМЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНИРОВАННОГО УГЛЯ**

**Т. И. Нарышкина, Н. И. Шуйкин**

*(Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Дегидрогенизация углеводородов циклопентанового ряда под влиянием платинового катализатора вызывает интерес принципиального характера. Н. Д. Зелинским было показано, что циклопентан и циклогептан ведут себя индифферентно в условиях дегидрогенизационного катализа при температурах не выше 300° в присутствии металлов 8-й группы периодической системы. Н. Д. Зелинским, Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ установлено, что в атмосфере водорода в тех же условиях циклопентановые углеводороды претерпевают гидрогенолиз с раскрытием цикла.

В настоящей работе найдено, что при более высокой температуре и пониженном давлении циклопентановые углеводо-

**Дегидрогенизация пятичленных цикланов**

Углеводород	Температура, °С	Выход катализатора, вес. %	Выход циклопентановых углеводородов, %	
			на катализатор	на пропущенный углеводород
Циклопентан . . . . .	500	91,5	7	6
" . . . . .	550	85,7	10	8
" . . . . .	600	80,6	11	9
" в отсутствие катализатора . . . . .	600	89,9	0	0
Метилциклопентан . . . . .	600	80,0	20	16

роды обнаруживают склонность к дегидрогенизации. Так, при 600 и 20 мм на 5%-ном Pt-угле происходит отщепление водородных атомов в молекулах пятичленных цикланов с образованием соответствующих циклопентенов и циклопентадиенов, причем глубина превращения в последние достигает 9—16% за один проход.

Максимальное превращение циклопентана в циклопентадиен составляет 9%, причем в катализате содержится приблизительно такое же количество циклопентена.

Превращение метилциклопентана в соответствующий циклопентадиеновый углеводород достигает большей глубины (до 16%). В этом случае, так же как и при дегидрировании циклопентана, в продуктах реакции присутствуют пятичленные циклены.

Успешное протекание реакции дегидрогенизации пятичленных цикланов обеспечивается не только применением эффективного катализатора, но и использованием уменьшенного давления, позволяющего резко сократить сопутствующие процессы, в частности, полимеризацию образующихся циклодиенов.

Поскольку структура пятичленных цикланов не соответствует секстетной модели платинового катализатора, следует предположить, что дегидрирование этих углеводородов на платиновом катализаторе, так же как и на окисных катализаторах, протекает по реберному механизму. Некоторым подтверждением такого предположения служит установленный нами факт дегидрирования н.пентана в присутствии платинового катализатора при 600° под уменьшенным давлением. В этих условиях реакция дегидрирования н.пентана протекает с выходом алкенов до 20%. Предположение о реберном механизме реакции дегидрогенизации циклопентана в присутствии платины согласуется также с тем фактом, что в продуктах реакции был найден, помимо циклопентадиена, циклопентен.

---



## **О ПРИРОДЕ СЕРА- И АЗОТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ**

**Г. Д. Гальперн, Н. Н. Безингер, Е. Н. Караулова,  
В. Г. Лукьяница**

*(Институт нефти АН СССР, Москва)*

Установлено, что органические сульфиды гладко превращаются в сульфоксиды. В керосиновых фракциях ромашкинской нефти на долю сульфидов приходится свыше 50% от суммы сераорганических соединений. Переводом в сульфоксиды и последующим хроматографированием на силикагеле удается отделить сульфоксиды от углеводородов и остальных групп сераорганических соединений (тиофенов, в частности), сохраняющихся в неизменном виде. Состав основной массы сульфоксидов, выделенных из ромашкинского керосина, отвечает формуле  $C_nH_{2n-2}SO$  (сульфоксидам насыщенных тиобикаланов). Строение исходных сульфидов может быть изучено как по продуктам окисления, так и после их регенерации.

Ацидометрическим титрованием нефтей и нефтепродуктов в неводных средах (потенциометрическим методом), применяя обработку уксусным и фталевым ангидридами, удалось дифференциально определить содержание в них первичных, вторичных и третичных аминогрупп и суммарное содержание основного азота. Титрованием в ацетонитриле эти основания могут быть подразделены на насыщенные и ненасыщенные.

Установлено, что при обработке нефтей и нефтепродуктов алюмогидридом лития нейтральный азот почти нацело превращается в основные формы, среди которых преобладают третичные.

В исходных нефтях основной азот был представлен исключительно третичными формами, а нейтральный — амидами кислот.

В дистиллятах, получаемых из других горючих ископаемых, как среди оснований, так и среди амидов кислот присутствуют заметные количества вторичных форм. Первичные аминокруппы обнаружены только в образцах особых битумов из обнажений, где их наличие, по-видимому, связано с современными биохимическими превращениями.

---

## АЗОТИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЮЖНОУЗБЕКИСТАНСКИХ НЕФТЕЙ

С. Л. Гусинская

*(Средне-Азиатский государственный университет им. В. И. Ленина,  
Ташкент)*

Азотистые соединения в нефтях обычно содержатся в незначительных количествах (0,1—0,2%) и только в сернистых нефтях количество азота достигает 0,8—1%. Изучение природы азотистых соединений связано с вопросами происхождения и превращения нефтей. Азот в нефти и ее дистиллатах представлен главным образом в виде пиридиновых, хинолиновых, изохинолиновых производных и более сложных конденсированных систем пиридинового ядра с пяти- и шестичленными нафтеновыми циклами. Эти азотистые соединения в литературе часто называют «алкалоидами нефти» в связи с тем, что в структуре алкалоидов и азотистых оснований есть много общего. Нефти Южного Узбекистана содержат значительные количества серы и азота. Объектом для исследования была взята широкая фракция (118—320°) жаркурганской нефти.

Выделение азотистых соединений производилось обработкой серной кислотой; для установления условий наиболее полного извлечения азотистых соединений варьировались концентрация серной кислоты, температура и время перемешивания. Лучшее извлечение (40%) достигается обработкой фракции, подогретой до 60°, 25%-ной серной кислотой при перемешивании в течение 1 часа; с той же концентрацией кислоты при трехчасовом перемешивании при комнатной температуре извлекается 36% оснований. Сумма азотистых оснований (0,18% на фракцию) представляет собой темно-бурую жидкость с характерным хинолиновым запахом. Она перегоняется при обычном давлении (730 мм) без разложения в пределах 250—300°,  $d_4^{20}$  1,033;  $n_D^{20}$  1,5689, температура застывания — 4°, содержание азота 5,87—6,3%. Для выделения индивидуальных соединений эту смесь оснований фракционировали в вакууме. Из от-

дельных фракций получены пикраты. В результате дробной перекристаллизации и расщепления отдельных пикратов удалось идентифицировать некоторые хинолины: 2,3-диметил-8-этилхинолин, 2,3-диметил-8 н.пропилхинолин и 2, 3, 4-триметил-8 н.пропилхинолин, которые охарактеризованы рядом производных сульфатов и меркуратов.

---

# НОВЫЙ СПОСОБ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЖЕЛЕЗА КАК ПЕРЕНОСЧИКА КИСЛОРОДА

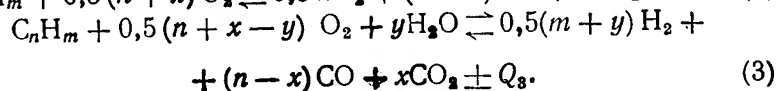
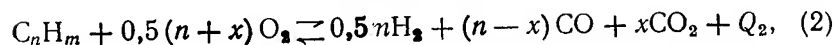
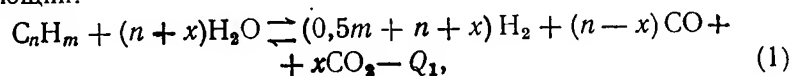
И. М. Артюхов

*(Ленинградский научно-исследовательский институт  
по переработке нефти и получению искусственного жидкого топлива)*

Существующие способы получения дешевых технологических газов (таких, как водород, синтез-газ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ ) из твердого, жидкого и газообразного топлива с применением электрического тока, воздуха, кислорода и водяного пара, как правило, не позволяют получить относительно дешевые газы. Это объясняется сложностью технологической схемы, высокими капитальными вложениями и значительными эксплуатационными затратами.

Наиболее низкую стоимость имеют технологические газы, получаемые различными способами конверсии углеводородов. Важнейшими способами конверсии углеводородов являются: конверсия в присутствии водяного пара, окислительная конверсия с помощью кислорода или обогащенного воздуха и комбинирования «паро-кислородная» конверсия.

Общий вид реакций указанных способов конверсии следующий:



Для наглядности уравнения (1) — (3) написаны без воды, образующейся в продуктах реакции, которая получается в количестве, зависящем от температуры.

Чисто кислородная конверсия (уравнение (2)) имеет ограниченное применение вследствие конструктивных трудностей,

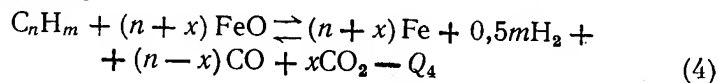
специфического состава газа и высоких эксплуатационных затрат. Наиболее экономична и распространена конверсия чисто водяная, т. е. по уравнению (1) с внешним обогревом. Однако и в этом случае технико-экономические показатели процесса не позволяют достигнуть низкой себестоимости получаемых продуктов конверсии.

Все известные методы конверсии углеводородов, как следует из уравнений (1) — (3), приводят к получению в качестве готовых продуктов смеси газов, состоящих в основном из  $H_2$ , CO и  $CO_2$ . Следовательно, для получения водорода необходимо либо разделение указанной смеси газов, либо конверсия CO и последующее разделение, либо, наконец, применение известного железо-парового метода.

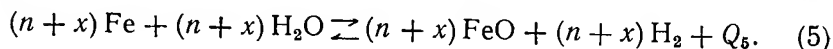
В ЛенНИИ разработан новый способ конверсии углеводородов, позволяющий получить сразу технически чистый водород, одновременно с синтез-газом и смесью  $CO_2$  и  $N_2$ . Этот процесс осуществляется на катализаторе, содержащем железо (15—50%), в трех реакторах, причем в одном идет разогрев катализатора, во втором — восстановление, а в третьем — окисление железа.

При разогреве выгорает часть углерода, выделяющегося на поверхности катализатора при восстановлении железа углеводородами, при этом образуется смесь  $CO_2$  и  $N_2$  (газы регенерации). При восстановлении образуется смесь водорода, окиси углерода и углекислоты, т. е. синтез-газ, а при окислении железа водяным паром образуется водород.

Процесс конверсии углеводородов по методу ЛенНИИ осуществляется главным образом по двум результирующим реакциям, а именно:



и



Сравнивая уравнение (1) и уравнения (4) и (5), приходим к выводу, что процесс ЛенНИИ является, по существу, процессом железо-водяной конверсии, в котором железо является переносчиком кислорода, заимствованного из воды в стадии окисления.

Если исключить железо из уравнений (4) и (5), то мы получим уравнение (1), а это означает, что при «железо-водяной» и чисто водяной конверсии теоретически все показатели должны быть одинаковыми, с той лишь разницей, что в обычном случае все продукты реакции находятся в смеси, тогда как при конверсии с использованием железа  $(n+x)H_2$  находится в чистом виде и лишь  $(0,5m)H_2$  — в смеси с CO и  $CO_2$ .

В этом — преимущество нового процесса конверсии, позволяющее одновременно получить технически чистый водород и синтез-газ.

Учитывая, что при разогреве катализатора железо окисляется за счет кислорода воздуха, расход водяного пара на газификацию углерода можно существенно сократить именно благодаря применению железа как переносчика кислорода.

Последующие технико-экономические расчеты показали высокую экономичность нового способа конверсии углеводородов в сравнении со всеми существующими.

Экспериментальная работа проводилась совместно с А. А. Введенским, В. И. Седовой, Н. Т. Кирякиной, А. П. Хитровым и М. И. Якушкиным. Проектная и технико-экономическая проработка выполнялась совместно с В. А. Котовой и В. И. Любомировой.

---

## МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВ

А. А. Полякова, К. И. Зимина, Р. А. Хмельницкий

*(Всес. научно-исследовательский институт по переработке нефти и газа  
и получению искусственного жидкого топлива, Москва)*

Масс-спектрометрический метод позволяет достаточно быстро и надежно определять структурно-групповой состав нефтепродуктов, а также устанавливать распределение по молекулярным весам парафиновых и ароматических углеводородов. В бензинах может быть установлено наличие следующих групп углеводородов: парафиновые углеводороды  $C_nH_{2n+2}$ ; нафтеновые и олефиновые углеводороды  $C_nH_{2n}$ ; циклоолефиновые, диолефиновые и ацетиленовые углеводороды  $C_nH_{2n-2}$ ; ароматические углеводороды  $C_nH_{2n-6}$ .

Наряду с указанными группами могут быть определены отдельные типы структур углеводородов, например бициклические нафтены типа декалина или гидриндана.

Масс-спектрометрический метод определения группового состава нефтяных фракций основан на зависимости масс-спектра от структуры молекулы. В процессе ионизации, вызываемой электронным ударом, для каждого типа молекулы характерно преимущественное образование определенных гомологических рядов ионов. Так, для парафиновых углеводородов характерно образование ионов  $\frac{m}{e} = 43, 57, 71, 85, 99$  ( $\Sigma 43$ ); ионы, появляющиеся при  $\frac{m}{e} = 41, 55, 69, 83, 97$  ( $\Sigma 41$ ), состоят в основном из осколков молекул нафтенных и олефиновых углеводородов. Для ароматических углеводородов характерны массы  $\frac{m}{e} = 77, 78, 79, 91, 92, 105, 106, 119, 120$  и др. ( $\Sigma 77$ ).

Суммы высот пиков, характерных для данного типа углеводородов, отнесенные к определенной сумме высот других пиков, резко отличаются друг от друга для различных угле-



водородных групп. Чувствительность такого суммарного характеристического пика прямо пропорциональна молекулярному весу. Эти два свойства позволяют считать сложные смеси аналогичными смесям, состоящим из нескольких компонентов, и определять групповой состав смесей путем совместного решения системы линейных уравнений.

Нами была разработана методика масс-спектрометрического исследования бензинов, получаемых в различных процессах переработки нефти, с высоким содержанием непредельных углеводородов. Соответствующие методики, описанные несколько ранее в зарубежной литературе, относились либо к продуктам, не содержащим непредельных углеводородов, либо содержащим их в незначительном количестве. Между тем содержание в бензинах вторичного происхождения непредельных углеводородов различных типов и различной степени ненасыщенности обуславливает некоторые специфические особенности метода. Наряду с этим опубликованные в литературе методы предусматривают необходимость калибровки масс-спектрометра по индивидуальным компонентам. Отсутствие достаточного количества чистых углеводородов препятствовало использованию этих методов.

Для того чтобы исключить необходимость калибровки прибора по чистым компонентам, были установлены наиболее общие масс-спектральные характеристики углеводородных групп, не зависящие от конструктивных особенностей прибора, что позволило проводить исследование, используя данные по масс-спектрам, опубликованные в литературе.

Разработанная методика анализа заключается в следующем: определяют средний молекулярный вес образца; часть образца сульфатируют, после чего производят съемку масс-спектров сульфированного и несulfированного продуктов; расчи-

Наименование углеводородных типов	Содержание углеводородных групп, вес. %	
	масс-спектрометрический метод	химический метод
Парафиновые углеводороды . . . . .	19,6	17,2
Нафтеновые углеводороды . . . . .	7,4	3,8
Моноолефиновые углеводороды . . . . .	38,6	37,6
Циклоолефиновые, диолефиновые и ацетиленовые углеводороды . . . . .	17,4	21,7
Ароматические углеводороды . . . . .	17,0	19,7

тывают структурно-групповой состав по масс-спектрам. Время, затрачиваемое на подготовку образцов, анализ и расчет, составляло  $2\frac{1}{2}$ —3 часа.

В качестве примера приведены результаты масс-спектрометрического исследования бензинов коксования в сопоставлении с данными химического анализа.

Приведенные величины указывают на вполне удовлетворительное совпадение результатов, определенных различными методами.

---

**ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ  
НА РЕНИЙ-ГЛИНОЗЕМНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ  
В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР  
И ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА**

**М. А. Ряшенцева, Х. М. Миначев**

*(Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Рений был открыт в 1925 г. В настоящее время химия рения получила значительное развитие и представляет существенный практический интерес.

Исследования, посвященные изучению каталитических свойств рения, весьма немногочисленны. Имеется лишь несколько работ Платонова с сотрудниками по дегидрогенизации спиртов на рениевом катализаторе.

А. А. Баландин на основании принципа структурного соответствия мультиплетной теории, предложенной им в 1929 г., впервые высказал предположение о возможности дегидрогенизации шестичленных цикланов по секстетному механизму на рении, так как последний обладает гексагональной решеткой.

Недавно А. А. Баландиным с сотрудниками весьма подробно были обследованы каталитические свойства рения в зависимости от способа приготовления рениевых катализаторов и от химической природы носителей, примененных при нанесении этого металла. На приготовленных катализаторах исследовалась дегидрогенизация циклогексана, изопропилбензола и н. гептана. При этом было установлено, что наиболее активным катализатором дегидрогенизации является рений на активированном угле. Катализатор, содержащий 25% рения на окиси алюминия, в реакции дегидрогенизации циклогексана оказался практически неактивным.

Нами были исследованы каталитические свойства рения, отложенного на окиси алюминия, в условиях повышенных температур (470—480°) и давления водорода (20 атм) в установке проточного типа. Объектами исследования были циклогек-

сан, метилциклопентан и н.гексан. Предварительные опыты показали, что рений на окиси алюминия является хорошим дегидрирующим катализатором. В результате дегидрогенизации циклогексана удастся получить более 50% бензола.

Были также определены удельная поверхность и рентгено-структура исследованных катализаторов.

---

**КОНТАКТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
НОРМАЛЬНЫХ АЛКАНОВ,  
ВХОДЯЩИХ В КЕРОСИНО-ГАЗОЙЛЕВУЮ ФРАКЦИЮ  
НЕФТИ**

**Н. Г. Бекаури, Н. И. Шуйкин**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва;  
Институт химии им. П. Г. Меликишвили АН ГрузССР)*

Керосино-газойлевая фракция нефти с температурой кипения 190—350° в основном является дизельным и реактивным топливом, в состав которого входит до 35% нормальных алканов состава  $C_{11}H_{24}$  —  $C_{20}H_{42}$ , присутствие которых ухудшает моторные свойства топлива вследствие высокой температуры застывания. Поэтому обычно производят ее депарафинизацию обработкой мочевиной или вымораживанием.

Целью настоящей работы были изучение условий изомеризации индивидуальных нормальных алканов, входящих в данную фракцию, и получение более выгодных структурных форм углеводородов, улучшающих качество горючего.

Опыты проводились при повышенных температурах и давлениях водорода в присутствии окиснометаллических катализаторов в аппарате проточного типа. При этом, как было установлено советскими и иностранными авторами, давление водорода значительно повышает устойчивость этих катализаторов при довольно высоких температурах и позволяет осуществить и фиксировать глубокие и разнообразные превращения углеводородов.

В этом направлении были исследованы превращения нормальных ундекана, додекана, тридекана, тетрадекана, пентадекана и гексадекана в присутствии 0,5% Pt и 0,5% Pd, нанесенных на окись алюминия и гумбрин. В тех же условиях было изучено влияние природного и активированного гумбрина на степень превращения нормального гексадекана. С целью подавления агрессивного действия гумбрина опыты проводились в присутствии хлористого цинка (20%), нанесенного на активированный гумбрин.

Установлено, что оптимальные условия превращения нормальных алканов с образованием изоформ и продуктов частичного гидрокрекинга следующие: температура  $450^{\circ}$ , давление 30 атм водорода, молярное отношение водорода к углеводороду 3:1 и объемная скорость пропускания углеводорода 0,5 л/час на 1 л катализатора.

Показано, что превращения нормального гексадекана в указанных условиях в контакте с природным и активированным гумбрином весьма сходны, тогда как действие активированного гумбрина, пропитанного раствором хлористого цинка (20%), резко отличается от агрессивного действия чистого гумбрина; в этом случае приблизительно в три раза уменьшается образование газов гидрокрекинга и заметно увеличивается выход фракции, выкипающей до  $100^{\circ}$  и состоящей в основном из изомерных алканов.

При катализе нормальных ундекана, додекана, тридекана, тетрадекана, пентадекана и гексадекана в присутствии 0,5% Pt и 0,5% Pd, нанесенных на окись алюминия и на гумбрин, происходят превращения, ведущие к существенному улучшению моторных свойств образующихся продуктов изомеризации и частичной ароматизации; это улучшение выражается главным образом в увеличении теплотворной способности от 80 до 300 ккал/кг и в снижении температуры застывания на  $16-48,5^{\circ}$ .

В настоящее время эта работа нами продолжается с другими нормальными алканами.

---

## **ПОЛУЧЕНИЕ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ НЕФТИ, НЕФТЯНЫХ, БУРОУГОЛЬНЫХ, СЛАНЦЕВЫХ И ТОРФЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ**

**М. А. Гейман, А. Я. Ларин**

*(Институт нефти АН СССР, Москва)*

Эффективность многих технологических процессов добычи нефти и подготовки ее к переработке, извлечения металлов из руд, рафинации меди, добычи фосфатов, изготовления моющих, чистящих и ингибирующих средств, пластификаторов и смачивателей в строительстве — все это зависит в основном от качества и ассортимента поверхностно-активных веществ, которые можно получать промышленным путем. Массовость потребления поверхностно-активных веществ требует широкой и доступной сырьевой базы для их получения и простой дешевой технологии изготовления.

Источником получения поверхностно-активных веществ в самом широком диапазоне следует считать активные (полярные) нефти, например подкирмакинскую (Баку, Лениннефть), краснокамскую и аэланскую (угленосная свита), нефтяные прямогонные и каталитические дистиляты с достаточно высоким содержанием ароматики (керосин, товарный газойль, легкий газойль, каталитическая флегма), а также дегти и их дистиляты, получаемые при термической переработке сланцев, бурых углей и торфа, содержащие ароматические углеводороды, а также некоторые сернистые соединения циклического строения.

Синтезированы, исследованы и внедрены в промышленность вещества типа ДС-РАС (детергент Советский — рафинированные алкиларилсульфонаты). Они являются водорастворимыми поверхностно-активными веществами анионного типа, обладающими моющими, смачивающими и ингибирующими свойствами. Эти свойства определяются органической частью, зависящей от состава исходного сырья и метода его переработки, а также от катиона солей, получаемых из сульфокислот.

Технология получения поверхностно-активных веществ из ароматики нефтяных и других дистилятов заключается в суль-

фировании исходного продукта серным ангидридом, серной кислотой, в экстракции, промывке, нейтрализации и получении готового продукта в виде сиропа, пасты или порошка. Разработаны два метода сульфирования ароматики из дистиллятов: сульфирование на смесь сульфокислот и сульфирование, дифференцированное на сульфокислоты, растворимые в углеводородной среде (контакт) и нерастворимые (кислый гудрон). Сульфирование по первому способу значительно повышает выходы ДС-РАС (например, из газойля каталитического крекинга, содержащего до 40% ароматических углеводородов, 35% активного вещества на исходное сырье).

Сульфирование сернистых дистиллятов, помимо удаления ароматических углеводородов, позволяет получать высокоочищенный от серы дистиллят, испытания которого показали, что он может найти применение в качестве моторного топлива и для химической переработки на поверхностно-активные вещества (сульфонол, жирные и оксикислоты).

Было применено экстракционное извлечение поверхностно-активных веществ из сульфированной полярной (активной) нефти, изопропиловым спиртом, из которого в дальнейшем путем рафинации получали олеофильный (маслорастворимый) продукт ГСН, обладающий высокой активностью на границе с водой и являющийся хорошим эмульгатором для получения смазок.

Так как соли высокомолекулярных нефтяных сульфокислот — поверхностно-активные вещества анионного типа, способные растворяться в углеводородных средах и изменять их свойства, то получение олеофильных поверхностно-активных веществ было осуществлено также и следующим путем: различные дистиллятные масла, получаемые из нефти после сернокислотной очистки, экстрагировали растворителями с последующей обработкой экстрактов нейтрализующими основаниями; полученные сульфонаты выделяли и очищали.

В качестве источника получения олеофильных сульфонатов были исследованы и различные дистилляты дегтей, получающихся в промышленных процессах термической переработки угля, сланца и торфа.

---



# **СИНТЕЗ ЭТАЛОННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛИГРОИНО-КЕРОСИНОВЫХ ФРАКЦИЙ, 1,2-ДИЗАМЕЩЕННЫЕ ЦИКЛОПЕНТАНЫ**

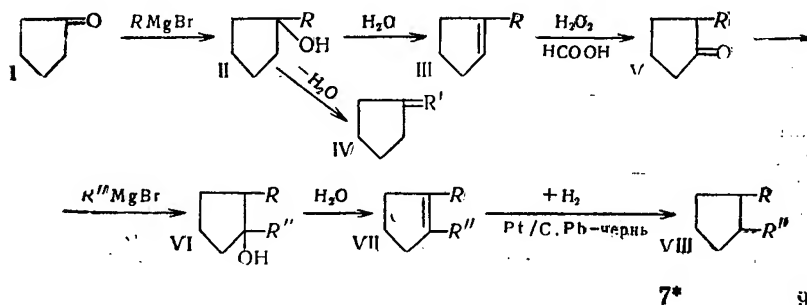
**А. А. Мельников, А. Ф. Платэ**

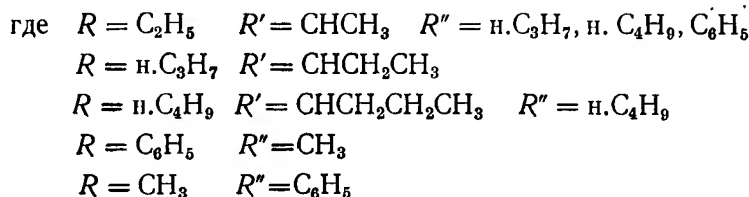
(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

Исследование индивидуального состава бензинов ряда отечественных нефтей показало, что в последних содержатся циклопентановые углеводороды с одним, двумя и тремя заместителями. Количество синтезированных до настоящего времени 1, 2-дизамещенных циклопентановых углеводородов невелико: это цис- и транс-изомеры 1, 2-диметил-, 1-метил-2-этил-, 1, 2-диэтил-, 1-метил-2-н. пропил-, 1-метил-2-н. бутил- и 1, 2-дифенилциклопентана.

Нами синтезированы 1-этил-2-н. пропил-, 1-этил-2-н. бутил- и 1, 2-ди-н. бутилциклопентаны, которые были разделены на цис- и транс-изомеры. Кроме того, были получены 1-метил-2-фенил- и 1-этил-2-фенилциклопентаны, выделенные только в виде транс-изомеров.

С целью получения конечных углеводородов высокой степени чистоты, которые могли бы служить эталонами при исследовании нефтей, схема синтеза была избрана такой, чтобы исключить возможность получения в конечной стадии изомеров с иным положением заместителей, а именно:





С той же целью проводилась тщательная очистка на всех стадиях.

Установлено, что при дегидратации 1-алкилциклопентанов-1 (II) насыщенным раствором щавелевой кислоты образуются не только непредельные углеводороды с двойной связью в цикле (III), как это обычно принималось, но и углеводороды с семициклической двойной связью (IV) в соотношении примерно 7:1. Исследование спектров комбинационного рассеяния подтвердило их структуру. Сопоставление констант 1-алкилциклопентенов-1 (III) и алкилиденциклопентанов (IV) показывает, что разность температур кипения с увеличением длины боковой цепи резко уменьшается.

При окислении 1-алкилциклопентенов-1 (III) надмуравьиной кислотой в одну стадию были получены 2-алкилциклопентанолы-1 (V) с выходом 66—67% от теоретического. В других условиях обработки продуктов окисления были получены моноформаты 1-алкилциклопентандиолов-1, 2 с выходом 46—62% от теоретического, которые при гидролизе дают 1-алкилциклопентандиолы-1, 2 с выходом 90—98% от теоретического.

Были получены также 2-алкилциклопентанолы-1 (V) дегидратацией 1-алкилциклопентандиолов-1, 2 с выходом 76—83% и при отщеплении муравьиной кислоты от моноформатов гликолей в кислой среде с выходом 71—82% от теоретического.

При окислении 1-алкилциклопентенов-1 наряду с 2-алкилциклопентанонами-1 образуется также 4—5% непредельных алкилциклопентанонов; кроме того, происходит расщепление цикла с образованием кетокислот (2,5—14,2% от теоретического), причем с увеличением длины боковой цепи 1-алкилциклопентена-1 выход кетокислот повышается.

При окислении 1-фенилциклопентена-1 в более жестких условиях выход соответственного кетона уменьшается до 37%, а выход кетокислоты возрастает до 30% теоретического.

Из 2-алкил- и 2-фенилциклопентанолов-1 и алкилмагни-галогенидов были получены 1, 2-диалкил- и 1-алкил-2-фенилциклопентанолы-1 (VI) с выходом 50—72% (смесь цис- и транс-изомеров). Дегидратацией этих спиртов были получены непредельные углеводороды (VII) (смесь изомеров с различным положением двойной связи).

Гидрированием двузамещенных цикlopентенов на холоду в присутствии Pt-угля и Pd-черни были получены 1, 2- диалкил-циклопентаны и 1-алкил-2-фенилциклопентаны (VIII). Первые разделены на цис- и транс-изомеры путем перегонки в вакууме на колонке эффективностью 80 теоретических тарелок. Цис- и транс-изомеры образовались в соотношении примерно 1:5. 1-алкил-2-фенилциклопентаны получены только в виде транс-изомера.

Конфигурация полученным изомерам приписана согласно правилу Ауверса — Скита.

На основании изучения констант полученных углеводородов следует, что разности температур кипения, плотностей и показателей преломления цис- и транс-изомеров с увеличением молекулярного веса уменьшаются.

Правильность выбранной схемы синтеза и методов очистки подтверждается степенью чистоты полученных препаратов, равной, например, для 1, 2-ди-н. бутилциклопентана 99,75%.

---

## МИКРОЭЛЕМЕНТЫ НЕФТЕЙ АЗЕРБАЙДЖАНА

Д. И. З у л ь ф у г а р л ы

*(Азербайджанский государственный университет им. С. М. Кирова, Баку)*

Сущность процесса накопления в нефти химических элементов, получивших название «микроэлементов» (и образующих нефтяную золу), а также форма связи их с органическими компонентами нефти полностью еще не выяснены.

Познание природы соединений, в виде которых микроэлементы находятся в нефтях, и предложение научно обоснованной гипотезы их происхождения имеют важное значение и могут в дальнейшем осветить некоторые вопросы генезиса нефти.

Перечисленные выше соображения побудили нас более десяти лет заниматься исследованием микроэлементов нефтей Азербайджана, взятых из различных стратиграфических свит и горизонтов продуктивной толщи.

Результаты наших исследований показали, что в нефтях Азербайджана содержатся представители почти всех групп периодической системы элементов Д. И. Менделеева: постоянно присутствуют Na, Cu, Ag, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, Ti, Pb, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; наиболее часто встречаются K, Sn, Mo; встречаются реже Li, Be, Cd, Ga.

Нефти Азербайджана бедны указанными элементами — их суммарное содержание составляет не более 80—85% нефтяной золы. В то же время в некоторых других нефтях, например в палеозойских нефтях Урало-Поволжья, только сумма  $V_2O_5$ , NiO и SiO составляет более 50% золы.

Результаты исследования различных нефтей позволяют прийти к выводу, что основная масса элементов, составляющих нефтяную золу, и в первую очередь ванадий, никель, кобальт, медь, марганец, так же как и некоторые другие гетероатомы нефти (например, азот, сера), связана с органическими компонентами нефти.

На связь микроэлементов нефти с ее органическими компонентами указывает также наблюдаемый определенный порядок в их содержании. Так, в палеозойских нефтях Урало-Поволжья

ванадия больше, чем никеля, а в третичных нефтях Азербайджана, наоборот, никель преобладает над ванадием.

Представляет большой интерес тот факт, что микроэлементы, входящие в состав нефтяной золы, обладают большим коэффициентом обогащения, чем содержащиеся в земной коре (кларки). Так, содержание ванадия в золе нефти может превышать его кларк в 2000 раз, никеля — в 1000 раз, меди — в 50 раз, кобальта — в 30 раз и т. д. Правда, довольно значительные коэффициенты обогащения микроэлементов наблюдаются и в золе каменных углей. Однако, несмотря на то, что в обогащении углей микроэлементами могут участвовать и инфильтрационные процессы, коэффициенты обогащения углей никогда не достигают таких больших значений, как в нефтях.

При изучении формы соединений микроэлементов нефтей играет большую роль выяснение следующего вопроса: в виде каких металлоорганических соединений содержатся микроэлементы в нефти?

Достоверно известно, что в нефтях содержатся металло-порфириновые комплексы, в частности, ванадиево-порфириновые и железо-порфириновые комплексы.

Имеющиеся данные указывают на то, что как никелево-порфириновые комплексы, так и порфириновые комплексы ванадия связаны с биохромами исходных организмов. Эти комплексы образовались в нефтематеринской породе в результате замещения магния (и железа) в ядрах биохромов ванадием и никелем. Возможность такого замещения доказана экспериментально.

Ванадий и никель, замещавшие магний (и железо), находились в морском иле, который, как указывает А. П. Виноградов, обогащен этими элементами за счет детритов организмов. Таким образом, ванадий, никель, железо (и, возможно, другие элементы) в виде порфириновых комплексов появились еще в нефтематеринской породе в момент образования нефти. Следовательно, ванадий, никель и железо, образующие металло-порфириновые комплексы, а также сами порфирины относятся к исходным нефтематеринским организмам и в этом смысле являются первичными.

Обсуждаемая проблема рисуется нам в следующем виде: детрит исходных нефтематеринских организмов обогащал морской ил содержащимися в этих организмах и выполнявшими в них определенную физиологическую роль ванадием, никелем, железом, кобальтом, марганцем и другими элементами.

Исходные организмы, посмертные остатки которых образовали нефть, в различных геологических провинциях могли быть не идентичными. Одни и те же виды организмов, очевидно, содержали различные количества одного и того же элемента. Нет сомнения, что наряду с другими факторами различие в количе-

ственном элементарном составе организмов играло важную роль в неодинаковой степени обогащения морских илов микроэлементами. Различное же обогащение илов микроэлементами, вероятно, оказалось причиной того, что минеральные компоненты нефтей различных геологических провинций отличаются друг от друга.

В свете указанных выше допущений неодинаковое содержание одних и тех же микроэлементов в различных нефтях (различных регионов и возрастов), видимо, можно объяснить различиями исходных нефтематеринских организмов.

---

## **ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЙ СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ СЫРОГО АНТРАЦЕНА И НЕКОТОРЫЕ ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАРБАЗОЛА**

**Л. П. Кулёв, В. П. Лопатинский**

*(Томский политехнический институт)*

Использование карбазола как промышленного сырья все еще остается совершенно недостаточным и далеко не соответствует его потенциальным ресурсам.

Наряду с поисками новых путей применения карбазола прежним не утратили своей актуальности и вопросы, связанные с разработкой эффективных и экономически выгодных способов выделения чистых компонентов из сырого антрацена. Из многих способов разделения карбазола и антрацена наиболее рентабельным считается пиридиновый способ. Обладая бесспорными достоинствами, этот способ не лишен, однако, ряда существенных недостатков (высокая токсичность пиридиновых оснований, значительные потери их при регенерации, дефицитность пиридиновых оснований при организации крупнотоннажного производства карбазола и др.). Из химических способов разделения карбазола и антрацена нужно отметить формальдегидный способ, основанный на взаимодействии карбазола и формальдегида с образованием N-оксиметилкарбазола. Это производное карбазола очень хорошо растворимо в большинстве органических растворителей, легко отделяется от антрацена и при кипячении с водными растворами щелочей или при обработке водяным паром нацело разлагается на формальдегид и карбазол. Разработке формальдегидного способа посвящены исследования Михаэля (1923 г.), Б. В. Максорова (1929 г.), Юра и Ода (1940 г.), однако в них отсутствуют многие данные, необходимые для осуществления указанного способа в производственных условиях.

Нами проведено детальное изучение всех стадий процесса, включая регенерацию реагирующих веществ и растворителей, найдены оптимальные условия образования N-оксиметилкарбазола и испытаны некоторые новые катализаторы; хорошие

результаты получены с применением гашеной извести и ее смесей с сульфатом натрия, что может представлять определенный экономический интерес. Регенерация карбазола достигалась путем разложения N-оксиметилкарбазола водными растворами аммиака при кипячении; получающийся при этом уротропин (98%-ный) легко отделяется от карбазола и может быть использован для различных технических целей. Опыты ставились с чистым карбазолом, искусственными смесями его и сырым антраценом Кемеровского коксохимического завода (в последнем случае фенантрен и масла предварительно удалялись ароматическими углеводородами и каменноугольными сольвентами).

По данным укрупненных лабораторных опытов расход основного сырья на 1 т обогащенного антрацена составляет: щелочи (извести или едкого натра) 25—60 кг, формальдегида (40%-ного) 3,1 т, растворителя (метанола) 4,6 т; 95—97% формальдегида утилизируется в виде уротропина, а 95% метанола находится в обороте. По сравнению с пиридиновым формальдегидный способ дает более высокий выход антрацена и карбазола (85—90% и 90—95%) при более высокой чистоте этих продуктов (95—97%-ные).

Разработанный новый вариант формальдегидного способа имеет несомненные преимущества перед другими способами и может представлять интерес для промышленности.

В поисках новых путей применения карбазола нами проведена работа по синтезу некоторых его производных. Из них в первую очередь должны быть отмечены винильные производные карбазола (для получения ионообменных смол и других высокомолекулярных веществ). Учитывая, что исходными продуктами для указанных мономеров могут являться ацетильные производные карбазола, нами изучены условия синтеза N-ацетил- и 3-ацетилкарбазола. Найдено, что чистый N-ацетилкарбазол с количественным выходом получается при ацетилировании карбазола уксусным ангидридом в присутствии хлористого цинка или фосфорной кислоты. Разработаны условия прямого синтеза 3-ацетилкарбазола из тех же исходных веществ. Значительный интерес могут представлять также дезинфекционные средства и кишечно-контактные инсектициды на основе полученных нами производных N-оксиметилкарбазола и 3-амино-2-меркаптокарбазола. По предварительным данным, они обладают высокой токсичностью для некоторых насекомых и сильным бактерицидным действием.



# **КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 1,1-ДВУЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЦИКЛОГЕКСАНОВОГО РЯДА**

**С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, Н. А. Сеидова,  
Б. А. Казанский**

*(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)*

Одной из составных частей нефти являются 1,1-диалкилциклогексаны. Так, при изучении химического состава бензинов прямой гонки главнейших месторождений Советского Союза было установлено присутствие во всех изученных бензинах 1,1-диметилциклогексана, 1,1,3-триметилциклогексана и т. д. Синтетически довольно трудно доступны 1, 1-двузамещенные гомологи циклогексана, и их каталитические превращения относительно мало изучены, в то же время исследование каталитических превращений этих углеводородов представляет определенный интерес для углубления наших знаний в области катализа нафтенных углеводородов.

До настоящего времени наибольший интерес со стороны ряда исследователей был проявлен к вопросу поведения 1,1-диалкилциклогексанов в условиях дегидрогенизационного катализа.

В изучении этого вопроса определенный вклад внесли исследования как русских ученых (Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский), так и иностранных (Линстед, Ружичка).

Нами проведены исследования по каталитическим превращениям в условиях дегидрогенизационного катализа следующих 1,1-двузамещенных углеводородов ряда циклогексана: 1-метил-1-этилциклогексана, 1-метил-1-пропилциклогексана, 1-метил-1-бутилциклогексана, 1,1-диэтилциклогексана, 1-этил-1-пропилциклогексана, 1-метил-1-циклопентилциклогексана, 1,1'-диметилдидициклогексила и 1-метил-1-фенилциклогексана.

Выявлены некоторые закономерности в поведении гем-двузамещенных циклогексановых углеводородов в условиях дегидрогенизационного катализа. Было показано, что наличие четвертичного атома в цикле исследуемых углеводородов обуславливает известную устойчивость их при дегидрогенизационном

катализе. С ростом числа углеродных атомов в алкильном радикале увеличивается относительная устойчивость молекулы 1,1-двузамещенных циклогексанов к каталитическим превращениям.

Каталитическая дегидрогенизация гем-двузамещенных циклогексанов, как правило, не идет до конца: во всех случаях остаются не измененными от 25 до 50% исходного углеводорода. Исключением является 1,1'-диметилдициклогексил, который в условиях опыта почти нацело претерпел превращение с образованием в качестве главного продукта реакции толуола. Это поведение 1,1'-диметилдициклогексила, столь отличное от поведения других изученных нами двузамещенных циклогексанов, обусловлено, по-видимому, особенностью строения этого углеводорода — наличием двух смежных четвертичных углеродных атомов в двух шестичленных циклах симметрично построенной молекулы углеводорода.

Установлено, что 1,1-двузамещенные циклогексаны при их проведении над платинированным углем при 320° претерпевают дегидрогенизацию с одновременным отщеплением как водорода, так и одного из радикалов, находящегося при четвертичном атоме углерода цикла. При этом предпочтительнее отщепляется тот радикал, который имеет меньшее число углеродных атомов. Освобождающиеся при катализе углеводородные радикалы в главной своей массе гидрируются до соответствующих алканов, но отчасти алкилируют ароматические углеводороды, образуя при этом *о*-диалкилбензолы и в меньшей степени — *м*-дизамещенные бензола.

С наибольшей легкостью протекает метилирование толуола до ксилолов. При благоприятных условиях (длина углеродной цепи заместителя, нахождение заместителей в *о*-положении) образующиеся при катализе моно- и диалкилбензолы претерпевают при катализе дегидроциклизацию, в результате чего образуются конденсированные ароматические углеводороды (нафталин из бутилбензола или *о*-диэтилбензола,  $\alpha$ -метилнафталин из *о*-этилпропилбензола и флуорен из *о*-толилбензола).

Изучены каталитические превращения 1,1-диметилциклогексана, 1-метил-1-этилциклогексана, 1-метил-1-пропилциклогексана, 1-метил-1-бутилциклогексана и 1-метил-1-фенилциклогексана на алюмосиликатном катализаторе при 350—500°. Каталитические превращения 1-метил-1-алкилциклогексанов на алюмосиликатном катализаторе при 500° протекают с образованием в основном ароматических и — в меньшей мере — нафтеновых (гекса- и пентаметиленовых), а также парафиновых углеводородов. Из ароматических углеводородов в продуктах катализа неизменно присутствуют: бензол, толуол, ксилолы, и три-метилбензолы.

Образование бензола в катализате свидетельствует о том, что при проведении 1-метил-1-алкилциклогексанов над алюмосиликатным катализатором происходит одновременный отрыв двух алкильных групп от четвертичного атома углерода в исходном углеводороде, что вначале приводит к получению циклогексана, а затем, в результате дегидрогенизации последнего, — к бензолу. При катализе 1-метил-1-алкилциклогексанов над алюмосиликатом, по-видимому, также протекает отщепление и одной алкильной группы, в результате чего через первоначальную стадию образования метилциклогексана получается толуол, который затем метилируется, давая ксилолы и триметилбензолы.

Циклогексан и метилциклогексан под влиянием алюмосиликатного катализатора, по-видимому, претерпевают изомеризацию цикла, что приводит к образованию метилциклопентана и диметилциклопентанов, а последние в результате гидрогенолиза дают парафиновые углеводороды.

В случае 1-метил-1-фенилциклогексана процесс каталитических превращений над алюмосиликатным катализатором протекает с большей легкостью, чем для 1-метил-1-алкилциклогексанов. Уже при 350° этот углеводород при проведении над алюмосиликатным катализатором в значительной своей массе распадается, образуя бензол и метилциклогексан как основные продукты реакции. В меньшей степени имеют место вторичные процессы — дегидрогенизация циклогексана в толуол и изомеризация в диметилциклогексаны. В малом количестве при катализе образуются и парафиновые углеводороды.

## ИЗУЧЕНИЕ ФЛУОРЕСЦИРУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ С ЦЕЛЬЮ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ДЕФЕКТОСКОПИИ МЕТАЛЛОВ

Л. Д. Меликадзе

(Институт химии им. П. Г. Меликишвили АН ГрузССР, Тбилиси)

Исследованием ароматических углеводородов высокомолекулярных фракций нефтей установлено содержание в них флуоресцирующих желто-зеленым и сине-фиолетовым цветом соединений.

Используя комплексный метод разделения (вакуумную фракционную разгонку, селективное растворение, адсорбционную хроматографию и кристаллизацию), из высокомолекулярной ароматики нефти мы выделили кристаллические и жидкие компоненты, из которых одни флуоресцируют интенсивно сине-фиолетовым, а другие — желто-зеленым цветом.

Из кристаллических компонентов выделены следующие три углеводорода, которые по интенсивности флуоресценции не уступают кристаллическому азотнокислороду уранилу.

1) Белого цвета кристаллическое вещество, флуоресцирующее голубым цветом. Молекулярный вес 299, температура плавления 235°. Пикрат из бензольного раствора красно-оранжевый с температурой плавления 140°. Эмпирическая формула —  $C_{23}H_{20}$ . При нагревании в капилляре до 300° изменяется.

2) Белое кристаллическое вещество, флуоресцирующее фиолетовым цветом. Молекулярный вес 316, температура плавления 199°. Пикрат из бензольного раствора красного цвета с температурой плавления 134°. Эмпирическая формула —  $C_{25}H_{18}$ . При нагревании в капилляре до 300° изменяется.

3) Желтое кристаллическое вещество, флуоресцирующее желто-зеленым цветом. Молекулярный вес 459, температура плавления 316—318°. Пикратов не образует. Эмпирическая формула —  $C_{36}H_{28}$ .

Сравнительно низкая стабильность этих соединений по отношению к нагреванию, отличающая их от истинно ароматических полициклических углеводородов, дает основание пред-

полагать, что они содержат наряду с ароматическими кольцами термически нестабильные структурные элементы. Спектральное исследование этих веществ, проведенное Х. И. Мамедовым, показало, что ароматическая часть кольчатой системы первых двух соединений содержит структуру хризена, а третья — бензохризена. Природа других структурных элементов кольчатой системы пока не известна.

Жидкие компоненты также являются углеводородами ароматической природы и аналогично указанным кристаллическим веществам интенсивно флуоресцируют сине-фиолетовым и желто-зеленым цветом.

Исследованием флуоресцирующих желто-зеленым цветом ароматических углеводородов нефти установлена возможность использования их в качестве флуоресцирующих компонентов испытательной жидкости для флуоресцентной дефектоскопии.

Изучение распределения флуоресцирующих желто-зеленым цветом жидких углеводородов по узким масляным фракциям различных нефтей показало, что содержание их растет с увеличением молекулярного веса фракции. Максимальное количество их содержится в нефтях нафтенно-ароматической природы, характеризующихся высокой ароматичностью масляных фракций. В связи с этим полученная из норийской нефти высокомолекулярная масляная фракция (с молекулярным весом 450) также флуоресцирует желто-зеленым цветом, так как содержит до 40% указанных соединений.

Это позволило рекомендовать указанную фракцию норийской нефти в качестве флуоресцирующего компонента испытательной жидкости.

Испытания в флуоресцентной дефектоскопии на машиностроительных заводах и в соответствующих институтах полученной в производственных условиях фракции, названной «Норилом», подтвердили эффективность ее использования в качестве флуоресцирующего компонента испытательной жидкости.

«Норил» обладает желто-зеленой флуоресценцией и удовлетворяет остальным требованиям дефектоскопии.

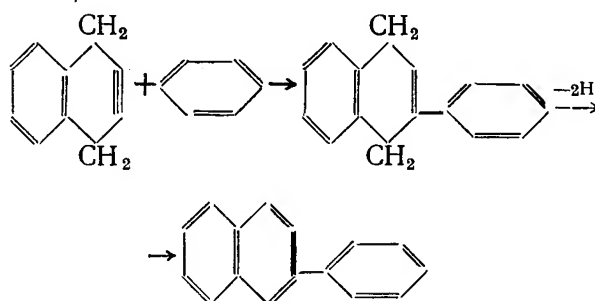
---

**СИНТЕЗЫ МОДЕЛЬНЫХ  
ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ  
СОСТАВА  $C_{16}$ — $C_{25}$  НА БАЗЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ГЛИКОЛЕЙ**

**Р. М. Лагидзе**

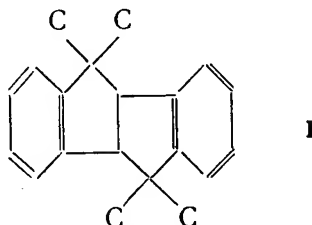
*(Институт химии им. П. Г. Меликишвили АН ГрузССР, Тбилиси)*

Ранее нами было показано, что из двух продуктов, полученных алкилированием бензола диацетатом 2-бутин-1,4-диола в присутствии безводного  $AlCl_3$ , углеводород с температурой плавления  $102$ — $103^\circ$  является 2-фенилнафталином, а кетон состава  $C_{21}H_{14}O$  —  $\beta$ -ацетилтетралином. На основании этих фактов, подтвержденных несколькими авторами в различных странах, предложена схема механизма реакции образования 2-фенилнафталена, в соответствии с которой постулируется возникновение неустойчивого промежуточного соединения с тройной связью в цикле:



Недавно нам удалось, одновременно с проф. Хенкоком (Reed College, Portland 2, Oregon, USA), доказать высказанное предположение, что полученный нами впервые в 1952 г. продукт алкилирования бензола диацетатом татраметилбутиндиола с темп. пл.  $83$ — $84^\circ$  идентичен с 5,5,10, 10-тетраметил-4в,5,9в10-тетрагидроиндено (2,1-а) инденом (I), полученным также в

Торонтском университете Смитом и Райтом в 1954 г. другим путем:



В дальнейшем алкилировании диацетатами в аналогичных условиях бензола оксиизопропилоксициклогексилацетилен, 1,1-этиниленбисциклопентанола и ди- (1-окси)-циклогексил-ацетилен были получены циклические углеводороды соответственно  $C_{23}H_{26}$  с темп. пл.  $176^\circ$  (II),  $C_{18}H_{20}$  с темп. пл.  $83-83,7^\circ$  (III) и  $C_{20}H_{24}$  с темп. пл.  $188-189^\circ$  (IV).

Все синтезированные таким путем углеводороды по химическому поведению сходны между собой и обладают вполне характерными и весьма похожими друг на друга спектрами поглощения в ультрафиолетовой и инфракрасной областях. Дегидрированием углеводородов (I) и (II) над Pd/c при  $300^\circ$  в течение 8—10 часов был получен один и тот же углеводород с темп. пл.  $216-217^\circ$ . Окислением (I) и (II) хромовым ангидридом в ледяной уксусной кислоте выделен идентичный продукт, кислородсодержащее вещество нейтрального характера с темп. пл.  $203-204^\circ$ . Эти факты подтверждают, что в структурном отношении углеводороды (I) и (II) являются аналогами.

Распространением указанных реакций на некоторые другие  $\gamma$ -ацетиленовые гликоли и использованием наряду с бензолом толуола, ксилола, этилбензола и кумола были синтезированы десять новых углеводородов, химическое и спектральное исследования которых позволяют приписать им строение, аналогичное углеводородам (I).

Таким образом, показана принципиальная возможность включения  $\gamma$ -ацетиленовых гликолей в виде их уксуснокислых эфиров в орбиту синтезов Фриделя — Крафтса.

Этим путем синтезировано десять новых полициклических углеводородов состава  $C_{16}-C_{25}$ , представляющих интерес в качестве модельных соединений соответствующих нефтяных фракций и как полупродукты синтеза некоторых аналогов важных биологически активных веществ.

## ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ ВОДНЫМ РАСТВОРОМ КАРБАМИДА

Б. В. Клименок

*(Уфимский нефтяной институт, Черниковск, Баш. АССР)*

Работами, проведенными в лаборатории физической химии Уфимского нефтяного института, показана возможность эффективной депарафинизации дистиллятов восточных парафинистых нефтей водным раствором карбамида без добавки каких-либо органических полярных растворителей.

Из дизельной фракции (210—350°) с температурой застывания —10° можно получить зимнее дизельное топливо с температурой застывания —45° и выходом 81% и арктическое дизельное топливо с температурой застывания —60° и выходом 77%. Из второй масляной фракции АВТ с температурой застывания +8° при глубокой депарафинизации может быть получен продукт с температурой застывания —38° с выходом 74%; из третьей масляной фракции АВТ с температурой застывания +33° при глубокой депарафинизации — продукт с температурой застывания —18° с выходом 82%.

Депарафинизация нефтяных дистиллятов карбамидом основана на способности его образовывать с нормальными парафиновыми углеводородами кристаллические комплексные соединения — уропарафины, которые могут быть отделены от депарафината.

Взаимодействие парафинов нефтяного дистиллята с водным раствором карбамида при перемешивании протекает с характерным индукционным периодом, величина которого зависит главным образом от содержания смолистых веществ и при большем содержании смол может достигать нескольких часов. Удалением смол индукционный период можно снизить практически до нуля. Тормозящее действие смол объясняется их поверхностно-активными свойствами.

Эффективное снижение индукционного периода может быть достигнуто также введением «затравки» — небольшого количества комплекса от предыдущего опыта — и увеличением интенсивности перемешивания.

В условиях непрерывного поточного процесса роль затравки играет ранее образовавшийся комплекс, неизбежно попадаю-



щий в результате перемешивания в последующие порции сырья, и поэтому в предварительной очистке сырья от смол нет необходимости.

Для достижения глубокой депарафинизации необходимо большое количество карбамида. Показано, что карбамид может быть введен в реактор в виде концентрированной суспензии (пульпы). При интенсивном перемешивании растворение карбамида даже в холодной пульпе идет со скоростью, обеспечивающей быстрое комплексобразование. Например, при 1500 оборотах мешалки в минуту и температуре  $20^{\circ}$  образование дизельного топлива с температурой застывания  $-60^{\circ}$  происходит в течение двух минут. Поэтому отпадает необходимость в больших реакторах, которые являются обязательными при использовании горячих насыщенных растворов карбамида.

Продукт, образующийся при взаимодействии нефтяной фракции с водным раствором карбамида, представляет собой сложную микрогетерогенную систему, состоящую из кристалликов комплекса, водного раствора карбамида и депарафинизированной фракции. Отделение депарафината от комплекса может быть достигнуто двумя путями: фильтрованием под большим давлением (прессованием на вальцах) и экстракцией неполярными растворителями. Прессованием извлекается 90—95% депарафината. Экстракцией достигается полное извлечение депарафината.

Регенерация карбамида достигается разложением комплекса при нагревании. Температура разложения определяется соотношением воды и карбамида. Она не должна превышать  $70-80^{\circ}$ , так как при более высокой температуре уже в заметной степени идет гидролиз карбамида. При охлаждении раствора карбамида, отделенного от парафинов, получается карбамидная пульпа, которая может быть повторно использована для комплексобразования.

Парафины, выделенные из нефтяных дистиллятов в процессе карбамидной депарафинизации, могут являться вторым целевым продуктом, если они будут очищены от смолистых и ароматических соединений. Смолы попадают в парафины в результате адсорбции на кристаллах комплекса, а ароматические углеводороды — в результате захвата при комплексобразовании ароматических углеводородов с длинными боковыми неразветвленными цепями.

Удаление смол и ароматических углеводородов легко достигается адсорбционной очисткой на таких адсорбентах, как силикагель или синтетический алюмосиликат.

При получении зимнего дизельного топлива депарафинизацией восточных парафинистых нефтей одновременно может быть выделено до 19% чистых парафинов.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОПАРАФИНОВ

И. Г. Игонин, М. Г. Митрофанов, И. Д. Десятова,  
В. И. Завидов

(Грозненский нефтяной научно-исследовательский институт)

Практическая возможность получения нафтенowych кислот методом окисления естественных циклопарафинов освещена в литературе недостаточно. Это объясняется, по-видимому, теми специфическими трудностями, с которыми исследователям приходится встречаться при разделении полученного оксидата.

На периодических и непрерывно действующих аппаратах при температуре от 100 до 135° в присутствии марганцевых солей карбоновых кислот была окислена фракция 200—300°, очищенная от ароматических и парафиновых углеводородов и имевшая свойства: температура застывания —71°, показатель лучепреломления 1,4710, молекулярный вес 204, среднее число колец в молекуле 1,67, содержание углерода в циклических нафтенowych структурах 58,5%, а в боковых алифатических цепях — 41,5%.

Окисление сырья с указанными свойствами показало, что состав продуктов окисления находится в большой зависимости от температуры процесса. В частности, ее повышение вызывает рост концентрации в продуктах реакции нерастворимых в петролейном эфире кислородсодержащих соединений, скорость образования которых при этих условиях процесса растет значительно интенсивнее, чем скорость образования нафтенowych кислот, что подтверждается следующими данными:

Температура процесса, °C	Отношение выхода кислород- содержащих продуктов, не- растворимых в петролейном эфире, к нафтенowym кисло- там
100	1,68
110	1,24
117	1,05
135	0,65

Влияние на показатели процесса времени окисления менее значительно; оно сказывается больше всего на количестве получающихся продуктов окисления, а не на их соотношении.

После обработки перманганатом растворимых в петролейном эфире кислот и последующей очистки их через свинцовые соли были получены кислоты, свойства которых весьма близки к естественным нафтовым кислотам, содержащимся в керосиновом дистилляте дозорской масляной нефти.

Наименование показателей	Наименование кислот	
	синтетические	из керосинового дистиллята дозорской нефти
Удельный вес, $d_4^{20}$ . . . . .	1,013	0,9972
Кислотное число . . . . .	240	260
Число омыления . . . . .	20	
Молекулярный вес . . . . .	216	218
Показатель лучепреломления, $n_D^{20}$ . . . . .	1,4768	1,4829
Иодное число . . . . .	3,8	2,6

Для выяснения принадлежности выделенных кислот к ряду нафтовых был применен метод Н. Д. Зелинского, заключающийся в превращениях по схеме: кислоты → эфиры → спирты → йодюры → углеводороды.

Поведение кислот при их очистке через свинцовые соли, а также их превращения по схеме Н. Д. Зелинского показали идентичность синтетических нафтовых кислот с естественными.

В процессе окисления нафтовых углеводородов образуются также эфиры, выход которых примерно в три раза меньше, чем кислот. Основной особенностью этих эфиров является то, что они после их омыления и обработки образовавшегося мыла петролевым эфиром (который, как известно, хорошо извлекает неомыляемые и спирты) снова дают эфиры, как только к мылу, полученному на их основе, добавлена минеральная кислота. Это свидетельствует о том, что рассматриваемые эфиры образуются из продуктов окисления, в молекулах которых имеется по две функциональные группы — карбоксильная и гидроксильная.

Выделенные эфиры характеризовались следующими свойствами: число омыления — 60 мг КОН на 1 г продукта, удельный вес,  $d_4^{20}$  — 0,9963, показатель лучепреломления,  $n_D^{20}$  — 1,4845.

## **СОЧЕТАНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ С ИЗБИРАТЕЛЬНЫМ ГИДРИРОВАНИЕМ ПРИ АНАЛИЗЕ ДИСТИЛЛЯТОВ ВТОРИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

**Н. П. Мельникова, А. З. Дорогочинский,  
О. И. Светозарова**

*(Грозненский нефтяной научно-исследовательский институт)*

Отличительной особенностью дистилятов, полученных при вторичных процессах, является, как известно, присутствие в их составе непредельных углеводородов. При этом непредельные углеводороды могут содержаться в дистилятах в виде самых разнообразных структурных групп.

Для установления состава структурных групп непредельных углеводородов может быть использовано хроматографическое разделение дистилятов вторичного происхождения в сочетании с избирательным гидрированием находящихся в них непредельных углеводородов.

В работе адсорбционный метод был применен для исследования широких дистилятных фракций вторичного происхождения: пресс-дистилятов термокрекинга, дистилятов деструктивной перегонки, полученных при переработке мазута и гудрона, и других дистилятов.

Хроматографическое разделение указанных продуктов осуществлялось на трехступенчатой двухметровой колонке. В качестве адсорбента применялся специально приготовленный силикагель марки АСМ с активностью 11,5—11,7 *мл* на 100 *г* адсорбента. Скорость фильтрации поддерживалась все время постоянной на уровне 15 *мл/час*. Пробы отбирали одинаковыми порциями; затем пробы с практически одинаковыми показателями лучепреломления сливали вместе, при этом образовывались пять фракций.

В первой фракции полностью отсутствовали непредельные углеводороды, в остальных — они имелись в различных количествах.

Для выяснения состава структурных групп непредельных углеводородов, содержащихся во второй, третьей, четвертой и

пятой фракциях, каждая из них была подвергнута избирательному гидрированию. Избирательное гидрирование, обеспечивающее только насыщение непредельных связей, не затрагивая ароматического кольца, осуществлялось на алюмокобальт-молибденовом катализаторе. Условия гидрирования были следующими: давление 40—50 атм, температура 380° и объемная скорость 0,5 час<sup>-1</sup>.

Проведенное избирательное гидрирование каждой фракции позволило выяснить характер распределения структурных групп непредельных углеводородов в каждой фракции.

В первой основной фракции, значительной по выходу (48—50% от исходного дистиллята), концентрируются лишь парафиновые и нафтеновые углеводороды и отсутствуют полностью ароматические и олефиновые углеводороды.

Во второй фракции, являющейся промежуточной и небольшой по выходу (до 8—10% от исходного дистиллята), содержатся олефины, парафиновые и нафтеновые углеводороды и отсутствуют ароматические углеводороды и ароматические углеводороды с непредельной боковой цепью.

Третья фракция (выход 19—20%) состоит почти нацело из олефинов (92—96%), причем ароматические углеводороды с непредельной боковой цепью попадают в эту фракцию лишь в незначительных количествах (около 3% на фракцию).

В четвертой фракции, также являющейся промежуточной и небольшой по выходу (7—9% от исходного дистиллята), концентрируются только ароматические и непредельные углеводороды и отсутствуют парафиновые и нафтеновые углеводороды. Основное место в этой фракции занимают непредельные углеводороды (75—92% на фракцию), причем они являются или циклоолефинами или боковой цепью циклических соединений (ароматических или нафтеновых).

Пятая фракция (выход 16—19%) также нацело состоит из ароматических углеводородов, причем содержание ароматических углеводородов достигает 80%, а непредельные углеводороды являются боковой цепью нафтеновых или ароматических углеводородов.

Показана эффективность сочетания хроматографического разделения дистиллятов вторичного происхождения с избирательным гидрированием выделенных фракций.

---

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ  
ВЫСОКОКИПАЮЩИХ ФЕНОЛОВ  
СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОЙ СМОЛЫ ЧЕРЕМХОВСКИХ  
УГЛЕЙ И ЕЕ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРОГЕНИЗАТА  
И ГИДРОГЕНИЗАЦИОННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ИХ  
НА ЦЕННЫЕ НИЗШИЕ ФЕНОЛЫ**

**М. К. Дьякова, А. Б. Воль-Эпштейн,  
Н. А. Давтян, М. Н. Жарова**

*(Институт горючих ископаемых АН СССР, Москва)*

В широкой фракции смолы черемховских углей и ее жидкофазного гидрогенизата содержатся значительные количества высококипящих фенолов с температурой кипения 230—320°, пути использования которых мало изучены. Нами исследована структура этих фенолов и показана возможность гидрогенизационной переработки части их в фенол, крезолы и ксиленолы.

В основу работы по установлению структуры высших фенолов был положен метод исчерпывающего гидрирования их до нафтеновых углеводородов в условиях, при которых процессы разложения продуктов гидрогенизации были сведены до минимума (катализатор  $WS_2 + NiS + Al_2O_3$ , температура 370—380°, начальное давление в автоклаве 140 атм). Структура полученных насыщенных углеводородов была определена методами п, d, M и комбинационного рассеяния света и сопоставлена с физико-химическими свойствами узких фракций исследуемых фенолов.

Показано, что основную массу продуктов гидрирования фенольных фракций составляют гидриндан, декалин и их гомологи.

С помощью кольцевого анализа ориентировочно установлено, что высшие фенолы среднетемпературной смолы черемховских углей с температурой кипения 230—280° содержат примерно 43% бициклических фенолов — инданола, нафтолов и их гомологов, а высшие фенолы из жидкофазного гидрогенизата с температурой кипения 230—320° этой же смолы содер-

жат 67% бициклических фенолов этих же рядов, включая частично гидрированные соединения.

Указанные значения содержания бициклических фенолов занижены вследствие наличия среди исследованных с помощью кальциевого анализа углеводородов гидриндана и его гомологов. По уточненным данным, содержание бициклических фенолов в высших фенолах жидкофазного гидрогенизата составляет около 80%.

Исследования по гидрогенизационному превращению высших фенолов из среднетемпературной смолы черемховских углей и ее жидкофазного гидрогенизата проводились как в автоклавах, так и на проточной установке. Выяснено, что для получения низших фенолов с температурой кипения до 230° пригодны высшие фенолы с температурой кипения 230—255°, составляющие 30—35% от суммарных высших фенолов, содержащихся в дистиллятах смолы и ее жидкофазного гидрогенизата с температурой кипения 230—320°.

При полной переработке указанных фенолов под давлением 50—100 атм, температуре 475°, объемной скорости 1 л/л/час, над катализатором  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$  (содержание железа 1%), подаче 1000 л водорода на 1 л сырья (соотношение исходных и возвратных высших фенолов от предыдущего цикла 1:1) получают следующие выходы продуктов:

	В расчете на фенолы смолы, %	В расчете на фенолы жидкофазного гидрогенизата, %
Фенол, крезолы и ксиленолы . . . . .	57,4	39,4
Нейтральные масла . . . . .	20,2	35,8
Вода . . . . .	11,7	7,9
Кокс . . . . .	0,7	4,7
Газ и потери . . . . .	12,2	13,9
Расход водорода . . . . .	2,2	1,7

Гидрогенизационная переработка высших фенолов сопровождается отложением кокса на катализаторе и падением его активности и должна осуществляться в виде сменно-циклического процесса с периодической регенерацией катализатора выжигом кокса кислородом воздуха.

Лучшие выходы низших фенолов при переработке высококипящих фенолов из смолы, как показало исследование структуры высших фенолов, объясняются существенно меньшим содержанием в них бициклических фенолов по сравнению с соответствующими фенолами жидкообразного гидрогенизата. Высокое содержание бициклических фенолов в фенольных фракциях с температурой кипения выше 250—255°, достигающее 80%, обуславливает нецелесообразность их гидрогенизационной переработки в фенол, крезолы и ксиленолы.

## О СИНТЕЗЕ НЕГИДРОЛИЗУЕМЫХ ВЕЩЕСТВ В ТОРФАХ

К. К. Лебедев

*(Центральный научно-исследовательский лесохимический институт,  
Химки, Моск. обл.)*

Известно, что процентное содержание негидролизуемых веществ в торфе с глубиной залегания увеличивается. Это явление принято объяснять вымыванием нестойких компонентов разлагающейся растительной массы, вследствие которого и растет относительное количество более стойких компонентов, в первую очередь так называемого «лигнина». Такая трактовка процессов, протекающих в торфяной залежи, лежит в основе лигниновой теории образования гумусовых углей.

Между тем накопление негидролизуемых веществ наблюдается и при искусственном торфообразовании в лабораторных условиях, когда вымывание вообще исключено (Н. М. Беликова, Е. В. Кондратьев и М. И. Костине, — Шпрингер и Ленер). Подобные факты заставляют усомниться в том, что накопление лигнина в торфах объясняется ростом лишь относительных его количеств, и делают весьма вероятным предположение о синтезе новых лигниноподобных веществ, образующихся в глубине болота.

В химии торфа принято называть негидролизуемый остаток лигнином, но он включает, кроме лигнина, кутин, суберин, споронины, поленины. Ввиду особой стойкости этих веществ, И. М. Курбатов предлагал оценивать по их процентному содержанию в торфе «степень минерализации органических веществ растительных остатков, образовавших данный вид торфа».

Так как образование кутина в глубине торфяных залежей исключено, соотношения кутина и лигнина могут косвенно указать на процессы, идущие в негидролизуемом комплексе торфа. Наиболее показательным для этого оказался корневищно-осоковый торф. Было исследовано восемь образцов последнего, взятых из пластов разной глубины и различной степени разложения. Выделение кутина производили окисле-



нием негидролизованного остатка перекисью водорода в аммиачном растворе по Кенигу.

**Содержание веществ группы кутина в корневищно-осоковом торфе**

Степень разложения, %	№ по порядку	№ образца	Месторождение	Глубина залегания, см	Негидролизующий остаток, %	Кутин, %	
						к торфу	к негидролизованному остатку
20	1	129	Космынино . . . . .	125	12,16	2,67	21,96
	2	138	Галицкий мох . . . . .	100	12,38	3,47	28,08
25	3	136	Варегово, северный участок . . . . .	150	17,65	4,51	25,53
	4	137	Галицкий мох . . . . .	50	11,44	4,18	36,54
30	5	150	Б. Писцовское . . . . .	100	10,49	3,82	36,42
	6	143	Марково-Сборное . . . . .	200	11,55	3,07	26,58
35	7	131	Варегово, южный участок	75	10,42	4,68	44,91
40	8	146	Ситники . . . . .	75	9,53	3,80	39,88

Из данных таблицы следует, что с ростом разложенности торфа процент кутиновой группы в негидролизованном остатке растет, а с глубиной залегания пластов — падает.

Поскольку при общем увеличении негидролизованного остатка с глубиной залежи процент кутиновой группы в нем падает, рост негидролизованного остатка может идти лишь за счет образования новых лигниноподобных веществ. Развивающийся в глубине торфяных залежей синтез лигниноподобных тел, таким образом, очевиден.

Установление этого факта подчеркивает роль синтетических процессов в формировании торфяных отложений и последующей их углефикации.

## **МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ И СИНТЕЗА КОКСА**

**Е. А. Новичкова, В. Е. Раковский,  
Т. Д. Коноцева, Ф. Л. Каганович, Х. И. Ривкина**

*(Институт торфа АН БССР, Минск)*

Изучение процессов термической деструкции высокомолекулярных соединений, входящих в состав топлив, показывает, что в основе образования низкомолекулярных веществ, а также и процессов получения кокса лежат химические реакции, приводящие, с одной стороны, к разукрупнению высокомолекулярных соединений, а с другой, — к синтезу громадных молекул кокса.

Помимо реакции крекинга, широкое распространение имеют процессы омыления, текущие сопряженно с реакциями дегидратации, а также реакции деполимеризации и термической диссоциации. Эти параллельно и последовательно текущие реакции приводят к получению низкомолекулярных веществ.

Образование фенолов, уксусной кислоты и ряда других соединений протекает вследствие омыления простых и сложных эфиров, входящих в состав топлива. Омыление течет при участии пирогенной воды, в условиях принудительного введения паров воды. Введение паров  $H_2O$  вызывает размыкание фурановых ядер топлива, что можно наблюдать по образованию  $HC - OOH$ . Распад под давлением в присутствии паров  $H_2O$  почти нацело выделяет азот топлива в виде  $NH_3$ .

Интенсивно течет деструкция кислородсодержащих соединений в присутствии непредельных нафтен — переносчиков водорода: образование уксусной кислоты из пектинов в масляных средах достигает значительных величин. Вместе с тем часть низкомолекулярных соединений получается из топлива за счет чисто физических процессов: испарения, сублимации, пульверизации.

Образование кокса у богатых кислородом топлив протекает в две стадии: а) разрушение, б) синтез; проходя через разрушение углеводной и лигнинной структуры, процесс завершает-

ся синтезом компонентов многоядерной графитообразной структуры.

Внутримолекулярные процессы обугливания углеводно-гумусовых компонентов могут привести к получению кокса, содержащего до 80—85% углерода; дальнейшее повышение содержания углерода наступает за счет межмолекулярных процессов: конденсации ароматических соединений (с выделением  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ) и образования высокомолекулярных соединений с высоким содержанием углерода. В основе образования спекшегося кокса лежат процессы: 1) плавления и молекулярного сближения, 2) конденсации ароматических соединений и затвердевания. Компонентами, вызывающими спекание углей, являются низкомолекулярные, термически стойкие, способные размягчаться ароматические соединения; у молодых топлив значительную роль играют продукты термического распада лигнина и другие соединения ароматической природы.

У топлив высокой степени углефикации потеря способности переходить в пластичное состояние является потерей способности вступать в химический контакт и вследствие этого образовывать прочноатомносвязанные системы. Торфы обладают ограниченной спекаемостью вследствие высокой пористости и малого содержания ароматических соединений, обуславливающих спекание. Искусственные добавки лигнина к торфу повышают интенсивность процессов спекания и почти в два раза увеличивают прочность коксов.

Главными реакциями спекания при коксообразовании являются реакции конденсации: а) ароматических углеводородов, б) ароматических углеводородов с фенолами, в) фенолов (продуктов распада лигнинов) с фенолами, г) ароматических углеводородов (и фенолов) с производными фурана.

Угли, трудно спекающиеся, дают лучший кокс, так же как и торф, при уплотнении и при добавках ароматических углеводородов.

Большинство торфов, обладая высокой пористостью и теряя при термическом распаде значительное количество летучих, может образовать прочный спекшийся кокс только при условии: а) интенсивной начальной укладки материала, б) отсутствия компонентов, препятствующих усадке кокса во всех стадиях, и в) равномерного распределения цементирующих компонентов ароматической природы; поэтому диспергирование — механическая переработка, является обязательным мероприятием. Положительную роль играет удаление кислорода воздуха из топлива. Полукокс и кокс не являются свободным углеродом или его концентратом. Кокс состоит из высокомолекулярных соединений, преимущественно из ароматических многоядерных продуктов, обладающих рядом свойств, зависящих от строения

компонентов. Химический состав любого кокса можно регулировать. В соответствии с этим представляется возможным синтезировать коксы: 1) богатые кислородом, 2) бедные кислородом, а также объяснить образование коксов, богатых азотом и серой. Содержание кислорода в коксе стоит в прямой зависимости от содержания фенолов в исходном продукте и в обратном — от содержания ароматических углеводородов. Реакционная способность коксов зависит не только от величины поверхности кокса, но и от его химической структуры. Представляется возможным обосновать и такое свойство кокса, как электропроводность.

Реакционная способность коксов не ограничивается областью реакции окисления и восстановления. Помимо реакций с кислородсодержащими веществами, коксы показывают различную реакционную способность по отношению к процессам алкилирования и арилирования.

Даже коксы, прогретые до температуры  $950^{\circ}$ , не теряют способности реагировать с ароматическими углеводородами, а также этиленом, и присоединение этих веществ к коксу сопровождается эквимолекулярным выделением водорода.

Реакции коксообразования, текущие на поверхности коксов, характерны своей специфичностью и зависят от химической природы кокса.

Таким образом, в настоящее время в достаточной степени возможно управлять процессом коксообразования.

---

## НОВЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ФЛОТАЦИИ УГЛЕЙ

М. В. Циперович, В. Г. Плюснин

*(Восточный научно-исследовательский углехимический институт,  
Свердловск)*

В настоящее время для флотации углей применяют химически сложные и непостоянные по составу реагенты. Экспериментируя с такими реагентами, невозможно установить определенную закономерность в их действии.

Нами проведены исследования флотационного действия чистых индивидуальных химических веществ, входящих в такие распространенные реагенты для флотации угля, как каменноугольные масла и некоторые нефтяные продукты.

Так как на результаты флотации оказывает влияние не только минералогический состав, но и макро- и микроструктурный состав угля, исследование действия реагентов производили не при флотации угля в целом, а путем отдельной флотации блестящих и матовых его разновидностей. Кроме того, так как результаты флотации в значительной мере зависят от степени метаморфизма угля, исследование флотационного действия реагентов производили с углями всех стадий метаморфизма.

В качестве собирателей для флотации применяли многочисленные алкилбензолы, предельные и непредельные ациклические соединения и алициклические.

Проведенные исследования показали, что наиболее активными собирателями являются алкилбензолы с разветвленными боковыми цепями. Оптимальное количество углерода в боковых цепях находится в пределах 6—9.

Весьма активными собирательными свойствами обладают непредельные соединения, особенно простейшие полимерные соединения, например, полимеры бутилена, пропилена. Насыщенные соединения не являются собирателями даже при очень большом расходе. Простейшие нафтенy также не обладают собирательными свойствами.

Таким образом, активные собиратели представляют собой аполярные соединения с асимметричным строением молекул

и, следовательно, дипольным моментом больше нуля. Сопоставление флотационной активности с дипольным моментом показывает, что с увеличением дипольного момента повышается флотоактивность аполярных соединений.

Гетерополярные поверхностно-активные соединения (например, алифатические спирты) являются слабыми собирателями, и притом главным образом при флотации углей коксовой стадии метаморфизма.

Кроме того, было установлено, что имеется совершенно определенная зависимость между элементарным составом угля и его естественной флотируемостью (без применения реагентов). По мере уменьшения отношения количества углерода к кислороду естественная флотируемость падает. Это явление имеет место как для блестящих, так и для матовых компонентов углей. Следовательно, чем менее метаморфизован уголь, тем более энергичные собиратели необходимо применять. Как блестящие, так и матовые компоненты коксовых углей лучше флотируются в случае применения активных собирателей, чем такие же компоненты газовых углей. Блестящие компоненты флотируются значительно лучше матовых углей всех стадий метаморфизма, но особенно большая разница наблюдается при флотации газовых углей, что позволяет осуществить селективную флотацию некоторых углей по петрографическому признаку.

---

**ПОЛУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ  
ИЗ ПЕРВИЧНЫХ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ СМОЛ  
МЕТОДАМИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ  
ПОД НЕВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

**А. А. Кричко, Д. П. Пчелина,  
Л. С. Советова, Л. Н. Шагина**

*(Институт горючих ископаемых АН СССР, Москва)*

Первичные каменноугольные смолы, получающиеся при низко- и среднетемпературной перегонке угля, являются ценной сырьевой базой для производства различных химических соединений, в основном ароматического характера — фенолов, бензола, толуола, ксилолов, нафталина и его гомологов, необходимых для развития производства пластмасс, искусственного волокна, моющих средств.

Существующие промышленные методы гидрогенизационной переработки смол под высоким давлением (300—700 атм), ориентированные в основном на получение моторных топлив, не нашли широкого применения ввиду высокой стоимости получаемых продуктов.

В лаборатории гидрогенизации Института горючих ископаемых АН СССР проводятся исследования по разработке комбинированных технологических схем гидрогенизационного превращения жидких продуктов пиролиза угля под невысоким давлением — до 100 атм — в ценные химические продукты.

Предметом настоящего сообщения являются результаты, полученные при переработке смолы среднетемпературного полукоксования черемховских углей.

Переработка смолы заключается в получении дистиллята с температурой кипения до 360° и остатка. Остаток используется в качестве связующего при брикетировании каменных углей или для приготовления электродного кокса. В последнем случае жидкие продукты коксования пека перерабатываются вместе с дистиллятными фракциями смолы.

Из дистиллятных фракций выделяются фенолы, нейтральные кислородные соединения, азотистые основания в количестве 12—15% от веса смолы, которые после очистки обычными методами служат сырьем для производства пластмасс, флото-реагенов, пластификаторов, антикоррозийных добавок и др.

Рафинат подвергается гидроочистке под давлением 40 *атм* над алюмокобальтмолибдатным катализатором.

Из гидрогенизата выделяются нормальные парафины методом комплексообразования с карбамидом. Парафины могут быть использованы в качестве сырья при производстве моющих средств, приготовлении красок и лекарственных препаратов.

Остаток гидрогенизата, состоящий в основном из соединений ароматического и гидроароматического характера, кипящий в пределах 170—360°, подвергается переработке во второй ступени процесса гидрогенизации под давлением до 100 *атм* с получением бензола, толуола, ксилолов, нафталина,  $\alpha$ - и  $\beta$ -метилнафталинов, ароматизированных растворителей в количестве 15—20% на смолу, высокооктанового бензина — около 15% — и сырья для получения поверхностно-активных веществ в количестве 15—20%.

Общий расход водорода на переработку смолы составляет 2—2,5%, что в несколько раз меньше, чем требуется при переработке по существующим промышленным схемам.

---



## НОВЫЕ МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

В. В. Лебедев

*(Институт горючих ископаемых АН СССР, Москва)*

Проблема получения дешевого водорода в высокопроизводительных агрегатах является важной народнохозяйственной задачей. Перспективными методами получения водорода могут быть непрерывные процессы, основанные на восстановлении смешанных контактов, в составе которых находится окись железа, дешевыми газовыми или твердыми восстановителями с последующим окислением их паром.

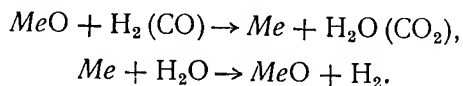
Нами приведены результаты изучения кинетики восстановительной фазы металло-парового процесса получения водорода с использованием газового и твердого восстановителей, кинетики окислительной фазы этих процессов (на железе и смешанных контактах), а также технологические схемы новых непрерывных методов получения водорода с применением в качестве восстановителей кокса бурых углей и воздушного генераторного газа, разработанные в Институте горючих ископаемых АН СССР.

Непрерывный металло-паровой метод получения водорода с газовым восстановителем. Найдено, что применение смешанных контактов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) эффективно для низкотемпературного высокопроизводительного металло-парового процесса получения водорода ( $t = 450\text{—}500^\circ$ ).

Изучение кинетики восстановительной и окислительной фаз процесса позволило разработать технологическую схему непрерывного метода получения водорода с применением в качестве восстановителей балластных газов (воздушный, генераторный, доменный, подземной газификации и др.), которая была опробована на укрупненной установке.

Восстановительная и окислительная фазы процесса проводились в разных аппаратах в кипящем слое с циркуляцией

мелкозернистого контакта между аппаратами по следующим реакциям:



Устойчивый стационарный процесс протекал, если стадия восстановления продолжается 10 мин. ( $t = 480^\circ$ ), а стадия окисления — 2 мин. ( $t = 450^\circ$ ). При этом производительность процесса по водороду достигала  $4,0 \text{ м}^3/\text{час}$  с 1 кг загрузки, а степень разложения пара — 72%. Степень использования окиси углерода в газе восстановителя составляла 40%. В конечном газе оставалось до 22,6% окиси углерода, что позволило предусмотреть в технологической схеме промышленного получения водорода подачу остаточного газа на газовую турбину.

Водород, полученный при работе на укрупненной установке, в среднем содержал до 0,5% окиси углерода. Разработанный метод отличается от существующих рядом выгодных особенностей: компактностью установки, большей производительностью, высокой степенью использования сырья; кроме того, получение водорода осуществляется при низких температурах ( $450\text{—}480^\circ$ ).

Из технико-экономических исследований разработанного метода следует, что стоимость водорода, полученного по новому методу, ниже стоимости водорода, производимого следующими промышленными способами.

Непрерывный железо-паровой метод получения водорода с твердым восстановителем. Изучение кинетики восстановления окислов железа позволило разработать технологическую схему непрерывного железо-парового метода получения водорода в стационарном слое с использованием мелкозернистых окислов железа (фракции 0,25—0,5 мм) и кокса и полукокса бурых углей (фракции 0,25—3,0 мм).

Степень использования полукокса составляет 44%, и в технологической схеме процесса предусматривается дальнейшее применение полукокса для газификации в кипящем слое; полученный газ направляется на обогрев аппаратов.

Процесс построен на непрерывной циркуляции окиси железа в аппаратах. В восстановительный аппарат вводятся окись железа и полукокс итатского угля из разных бункеров, которые обогреваются циркулирующим газом, получаемым в восстановительном аппарате и используемом как теплоноситель.

Окись железа и непрореагировавший полукокс подаются в окислительный аппарат, где происходит образование водорода, содержащего не более 0,4% окиси углерода.

После окислительного аппарата реакционная смесь поступает в магнитный сепаратор, отделяющий окись железа, которая потоком циркулирующего газа направляется снова в бункер.

Полученный в восстановительном аппарате газ имеет следующий состав: из кокса итатского угля:  $\text{CO}_2$  — 20,9%;  $\text{CO}$  — 71,25%;  $\text{H}_2$  — 7,35%; из полукокса итатского угля:  $\text{CO}_2$  — 16,45%;  $\text{CO}$  — 66,20%;  $\text{H}_2$  — 17,35%.

Разработанный метод отличается от всех существующих возможностью использования в качестве восстановителя дешевых твердых многозольных топлив, что значительно удешевит получаемый водород. Производительность процесса ( $5,57 \text{ м}^3 \text{ H}_2/\text{ч}$  с 1 кг загрузки) в несколько десятков раз превышает производительность периодического железо-парового процесса.

Новые методы получения водорода характеризуются компактностью установок, высокой производительностью и могут найти применение на предприятиях химической и масложировой промышленности.

---

## КЛАССИФИКАЦИЯ УГЛЕЙ, ОСНОВАННАЯ НА РАЗЛИЧИИ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

И. К. Клопотов, С. И. Панченко

(Восточный научно-исследовательский углехимический институт,  
Свердловск)

Результаты исследований и технологических испытаний более 1400 проб каменных углей разных бассейнов СССР, полученных в ВУХИНе, убеждают, что единственной основой для разработки наиболее четкой классификации углей всех бассейнов по их технологическим свойствам (в отношении их ценности не только для производства кокса, но и для других видов использования) служат данные элементарного анализа, отражающие химическую природу углей, если применять одинаковые и определенные условия их исследования.

Разработанная на основе определенных теоретических положений классификационная диаграмма построена на зависимости следующих двух отношений элементов органической массы и пиритной серы углей (в вес. %):

$$Y = \frac{H \cdot 100}{C + 0,5S_{\text{ор}} + 0,5S_{\text{пир}}} \text{ и } X = \frac{O}{H + 0,5S_{\text{ор}}}.$$

Закономерное расположение углей в данной координатной системе позволило установить, что любой показатель технологических свойств углей определяется главным образом следующими факторами: петрографическим составом, стадией метаморфизма и степенью окисления или восстановления, которые обуславливают различие данных элементарного анализа, а следовательно, и химическую природу углей.

Выявленные закономерности изменения свойств углей под влиянием этих факторов (оформленные в виде специальных графиков) помогли разделить на классификационной диаграмме угли всех бассейнов на классы, группы и подгруппы. Это деление произведено по следующим признакам:

а) по способности давать при индивидуальном коксовании

кусовой кокс той или иной сопротивляемости дробящим и истирающим усилиям;

б) по поведению углей в смесях при коксовании как ожирняющих или отошающих компонентов;

в) по возможности сочетания их в смесях для получения наиболее прочного кокса.

Классификационная диаграмма может служить также в качестве шихтовочной, позволяющей подбирать двух-, трех-компонентные смеси углей, обеспечивающие при определенных условиях получение кокса заданного качества, и предугадывать возможное качество кокса из смесей заданного состава.

Следует отметить также, что разработанная классификационная система охватывает не только каменные угли всех бассейнов, но и все иные виды горючих ископаемых, закономерное расположение которых дает возможность сделать ряд принципиально важных выводов о генезисе различных горючих ископаемых.

---

## **ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА ИЗ «СО И Н»**

**В. Я. Кругликов, И. Б. Рапопорт, А. В. Волинский,  
В. В. Музовский**

*(Всесоюзный научно-исследовательский институт по переработке нефти  
и газа и получению искусственного жидкого топлива, Москва)*

Реакция синтеза углеводорода из СО и Н<sub>2</sub> протекает с выделением значительного количества тепла. Температурный интервал реакции ограничен, вследствие чего отвод тепла, выделяющегося в зоне реакции, является важной технологической проблемой. Для сохранения допустимых перепадов температур по высоте и сечению реакционного пространства необходима разработка эффективных методов теплоотвода. Одним из наиболее совершенных методов уменьшения перепада температур в слое катализатора является ведение каталитической реакции в псевдоожигенном слое катализатора. При этом упрощается конструкция реактора, радиальные и осевые перепады температур снижаются до минимума и исключается возможность местных перегревов. Однако ведение процесса в псевдоожигенном слое исключает возможность синтеза высококипящих твердых парафиновых углеводородов из-за опасности агломерации частиц катализатора и нарушения состояния псевдоожигения.

Синтез углеводородов с высоким молекулярным весом необходимо осуществлять на стационарном катализаторе в реакторах кожухо-трубчатого типа. Интенсивный отвод тепла и снижение радиального и осевого перепада температур здесь могут быть достигнуты путем увеличения линейной скорости газа (применение циркуляции и увеличение высоты реактора) и применением ректификационной системы охлаждения.

Нами разработана методика ведения процесса и найдены условия синтеза углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> над псевдоожигенным и стационарным железным катализатором.

В результате теоретической и экспериментальной разработки проблемы синтеза из СО и Н<sub>2</sub> впервые в СССР осуществлен высокопроизводительный процесс синтеза на железном катализаторе в псевдоожигенном и стационарном слое на пилотных установках. Показана возможность длительной стабильной работы катализаторов в условиях высокопроизводительного процесса.

# СОДЕРЖАНИЕ

А. Д. Петров, Е. П. Каплан, О. М. Нефедов, М. А. Чельцова. Свойства индивидуальных полициклических углеводородов различных типов структуры и состава $C_{18}-C_{40}$ . . . . .	3
Г. Н. Маслянский, В. А. Кобелев, Н. Р. Бурсиан, М. И. Рыскин. Каталитическая изомеризация парафиновых углеводородов . . . . .	5
Л. М. Кошелева, С. Д. Мехтиев, Б. Ф. Пишнамаззаде, Ш. Э. Эйбатова, Ф. А. Гашимова. Выделение циклогексана и его ближайших гомологов из бензина бакинской нефти . . . . .	8
А. З. Дорогочинский, В. И. Лаврентьев, А. В. Лютер, Н. П. Мельникова, В. А. Куприянов. Синтез и свойства нафтеновых углеводородов с длинной боковой цепью . . . . .	10
Ли Гуан-нянь, М. Г. Гоникберг. Гомогенное деметилирование крезолов . . . . .	12
Ю. Л. Хмельницкий, К. И. Зимина, А. А. Полякова, В. М. Никитина. Радиолиз различных типов углеводородов . . . . .	14
Х. Т. Раудсепп. Метод исследования состава суммарных фенолов смол термической переработки твердых топлив . . . . .	16
А. Я. Аарна. О термическом разложении горючих сланцев . . . . .	18
А. С. Фомина, Л. Я. Побуль, З. А. Дегтерева. Химическая природа керогена прибалтийского горючего сланца кукерсита и новый путь его использования . . . . .	21
Б. П. Федоров, Я. Л. Гольдфарб, Г. И. Горушкина. О составе соединений ряда бензола и тиофена в легких фракциях смолы термического разложения средневожских сланцев Савельевского месторождения . . . . .	23
А. А. Кругликов. О выделении и использовании двухатомных фенолов полукоксования и гидрогенизации черемховских углей . . . . .	25
Ф. Я. Сапрыкин. Природные карбиды урана в магматических кристаллических породах и их роль в образовании нефти и битумов . . . . .	27
	137

Д. М. Лисин. К вопросу о закономерностях процесса коксования углей . . . . .	29
А. М. Куришко. Лигниты Закарпатья, их состав и пути использования . . . . .	32
Н. С. Грязнов. К теории спекания углей . . . . .	34
С. С. Драгунов. Химическая природа гуминовых кислот . . . . .	36
В. Е. Раковский, М. М. Журавлева, В. С. Позняк, М. А. Раковская, Л. В. Пигулевская, В. А. Батуро. Химия процессов образования гумусовых топлив . . . . .	39
Е. Н. Лоскутова. Коксование углей с добавками органических веществ . . . . .	42
Б. А. Онусайтис. Коллоидно-химические основы процесса образования каменноугольного кокса . . . . .	45
Е. М. Тайц, Н. Д. Седова. Бурые и неспекающиеся каменные угли и их окускование . . . . .	48
П. И. Канавец, П. Н. Мелентьев, А. Э. Спорис. Химико-каталитический метод окускования тонкоизмельченных шихтовых материалов . . . . .	50
А. З. Юровский. Новые принципы обогащения твердых горючих ископаемых и комплексного использования минеральных компонентов углей . . . . .	52
М. А. Менковский, А. Н. Александрова, К. Ю. Волков, С. А. Гордон, Л. В. Петровская. Германий и некоторые редкие и рассеянные элементы в угле . . . . .	54
И. Г. Петренко. Применение изотопов для изучения химических реакций газогенераторного процесса . . . . .	55
Н. В. Лавров. Об основных закономерностях процесса подземной газификации углей . . . . .	59
В. Ф. Орешко. Классификация каменных углей по склонности к окислению и самовозгоранию . . . . .	61
В. С. Альтшулер, Г. А. Шафир. О процессе газообразования при газификации твердых топлив под высоким давлением . . . . .	63
Д. Д. Русчев. К вопросу о спекаемости углей . . . . .	65
А. С. Брук, З. А. Волкова, Г. П. Гейд, Р. Е. Лейбович. О каталитическом действии различных веществ при пиролизе сложных органических веществ (каменных углей) . . . . .	67
Т. А. Кухаренко. Окислительная деструкция ископаемых углей как метод познания их структуры и классификации . . . . .	70
Д. Т. Забрамный. О противоречиях в толковании условий образования бурых и каменных углей . . . . .	73
С. Р. Сергиенко, Е. В. Лебедев, А. А. Михновская. Новые данные о структуре высокомолекулярных углеводородов нефти . . . . .	76
В. И. Исагулянец, В. Н. Тишкова. Научные основы синтеза алкил- и арилфенольных присадок к минеральным маслам и моторным топливам . . . . .	79



Т. И. Нарышкина, Н. И. Шуйкин. Дегидрогенизация пентаметиленовых углеводородов в присутствии платинированного угля . . . . .	81
Г. Д. Гальперн, Н. Н. Безингер, Е. Н. Караулова, В. Г. Лукьяница. О природе сера- и азоторганических соединений нефти . . . . .	83
С. Л. Гусинская. Азотистые соединения южноузбекистанских нефтей . . . . .	85
И. М. Артюхов. Новый способ конверсии углеводородов с применением железа как переносчика кислорода . . . . .	87
А. А. Полякова, К. И. Зими́на, Р. А. Хмельницкий. Масс-спектрометрический метод определения структурно-группового состава бензинов . . . . .	90
М. А. Ряшенцева, Х. М. Миначев. Превращения углеводородов на рений-глиноземном катализаторе в условиях повышенных температур и давления водорода . . . . .	93
Н. Г. Бекаури, Н. И. Шуйкин. Контактно-каталитические превращения нормальных алканов, входящих в керосино-газойлевую фракцию нефти . . . . .	95
М. А. Гейман, А. Я. Ларин. Получение анионных поверхностно-активных веществ из нефти, нефтяных, буроугольных, сланцевых и торфяных дистиллятов . . . . .	97
А. А. Мельников, А. Ф. Платэ. Синтез эталонных углеводородов для исследования лигроино-керосиновых фракций 1,2-дизамещенные циклопентаны . . . . .	99
Д. И. Зульфугарлы. Микроэлементы нефтей Азербайджана . . . . .	102
Л. П. Кулёв, В. П. Лопатинский. Формальдегидный способ разделения основных компонентов сырого антрацена и некоторые пути использования карбазола . . . . .	103
С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, Н. А. Сеидова, Б. А. Казанский. Каталитические превращения 1,1-двузамещенных углеводородов циклогексанового ряда . . . . .	107
Л. Д. Меликадзе. Изучение флуоресцирующих соединений нефти с целью их использования в дефектоскопии металлов . . . . .	110
Р. М. Лагидзе. Синтезы модельных полициклических углеводородов нефти состава $C_{16}$ — $C_{25}$ на базе ацетиленовых гликолей . . . . .	112
Б. В. Клименок. Депарафинизация нефтяных дистиллятов водным раствором карбамида . . . . .	114
П. Г. Игонин, М. Г. Митрофанов, И. Д. Десятова, В. И. Завидов. Получение нафтенных кислот методом окисления циклопарафинов . . . . .	116
Н. П. Мельникова, А. З. Дорогочинский, О. И. Светозарова. Сочетание хроматографической адсорбции с избирательным гидрированием при анализе дистиллятов вторичного происхождения . . . . .	118
М. К. Дьякова, А. Б. Воль-Эпштейн, Н. А. Давтян, . . . . .	139

М. Н. Жарова. Исследование структуры высококипящих фенолов среднетемпературной смолы черемховских углей и ее жидкофазного гидрогенизата и гидрогенизационная переработка их на ценные низшие фенолы . . . . .	120
К. К. Лебедев. О синтезе негидролизующих веществ в торфах	122
Е. А. Новичкова, В. Е. Раковский, Т. Д. Коноцева, Ф. Л. Каганович, Х. И. Ривкина. Механизм термической деструкции и синтеза кокса . . . . .	124
М. В. Циперович, В. Г. Плюснин. Новые реагенты для флотации углей . . . . .	127
А. А. Кричко, Д. П. Пчелина, Л. С. Советова, Л. Н. Шагина. Получение химических продуктов из первичных каменноугольных смол методами гидрогенизации под невысоким давлением . . . . .	129
В. В. Лебедев. Новые методы производства водорода на основе твердых топлив . . . . .	131
И. К. Клопотов, С. И. Панченко. Классификация углей, основанная на различии их химической природы . . . . .	134
В. Я. Кругликов, И. Б. Рапопорт, А. В. Волынский, В. В. Музовский. Высокопроизводительные процессы синтеза из «СО и Н <sub>2</sub> » . . . . .	136

Редакторы Оргкомитета VIII Менделеевского съезда  
*М. И. Мительман и Б. И. Хомутов*

Сдано в набор 2/X 1958 г. Подп. в печать 27/XI 1958 г. Формат бум. 60 × 92<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Печ. л. 8,75. Уч.-изд. лист. 6,4 Т-11973 Тираж 3200 Изд. № 3660 Тип. зак. 1010

*Бесплатно*

Издательство Академии наук СССР, Москва, Подсосенский пер., д. 21

2-я типография Издательства АН СССР, Москва, Шубинский пер., д. 10



ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
22	14 сн.	добавления	давления
37	5 св.	водорода —	водорода уменьшается
41	4 сн.	углеводородов	углеводов
42	1 сн.	вынесения	внесения
82	2 св.	600	600°
95	7 сн.	и гексадекана	, гексадекана, гептадекана и октадекана
97	16 сн.	прямогенные	прямогонные
99	1 сн.	Pt/C.Pb-чернь	Pt/C, Pd-чернь
101	9, 10 сн.	трансизомера	трансизомеров
113	21 сн.	Pd/c	Pd/C
121	5 св.	кальциевого	кольцевого

Заказ № 1010